



HAL
open science

Spectroscopie à effet tunnel d'adatoms Kondo et de molécules uniques sur une surface magnétique

Seiji Léo Kawahara

► **To cite this version:**

Seiji Léo Kawahara. Spectroscopie à effet tunnel d'adatoms Kondo et de molécules uniques sur une surface magnétique. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2012. Français. NNT: . tel-00927225v1

HAL Id: tel-00927225

<https://theses.hal.science/tel-00927225v1>

Submitted on 12 Jan 2014 (v1), last revised 6 Sep 2016 (v3)

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - ShareAlike 4.0 International License

UNIVERSITE PARIS DIDEROT (Paris 7)
Ecole doctorale : Matière condensée et interfaces

Thèse de doctorat
Spécialité : Sciences des Matériaux
Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques
CNRS UMR 7162

présentée par

Seiji Léo KAWAHARA

pour obtenir le grade de
Docteur en Sciences de l'Université Paris Diderot

**Spectroscopie à effet tunnel d'adatoms Kondo
et de molécules uniques sur une surface
magnétique**

Thèse dirigée par : Vincent REPAIN

soutenue le 28 septembre 2012

devant le jury composé de :

M. William SACKS	Président du jury
M. Pietro GAMBARDILLA	Rapporteur
M. Pascal SIMON	Rapporteur
M. Frédéric PETROFF	Examineur
M. Jérôme LAGOUTE	Membre invité
M. Vincent REPAIN	Directeur

REMERCIEMENTS

La thèse dure trois ans. A la fin, que reste-t-il ? Beaucoup de choses apprises sur les plans scientifique, technique, humain... De la nostalgie mais aussi de la joie ; voir au loin de nouveaux horizons s'ouvrir. Mais c'est avant tout un petit caillou. Un petit caillou peut se loger dans des chaussures, il peut aussi boucher un trou, tomber d'un mur qui se fissure, ou même être un des rares cailloux jetés dans une tranchée de fondations. Je crois qu'une thèse peut être tout cela à la fois. Il en reste toujours quelque chose d'essentiel ; il faut beaucoup de ces "petites choses" pour faire un bel édifice. Malgré la modestie de ces contributions, la recherche est à tous les niveaux une activité extrêmement exigeante, et cet aspect est souvent méconnu, pour dire le moins...

J'aimerais à cet égard remercier chaleureusement Jérôme Lagoute et Vincent Repain, qui ont co-dirigé ma thèse, pour m'avoir initié à cette exigence, produit de la rigueur par l'honnêteté scientifique divisée par le peu de savoir, qui caractérise par définition le front des connaissances. Je salue l'imagination sans bornes de Vincent et son énergie à mener toutes ses équipées. J'aimerais également souligner sa bonne humeur permanente et sa façon bien à lui d'être cordial, de respecter ses collaborateurs quel que soit leur grade dans ce monde parfois hiérarchisé jusqu'à l'absurde. Jérôme avec qui j'ai travaillé devant et dans le microscope, devant l'ordinateur, devant des feuilles et des tableaux qui ne restaient pas blancs bien longtemps, m'a enseigné les subtilités de la spectroscopie à effet tunnel avec une extraordinaire patience. On le surnomme le magicien du STM, c'est lui qu'on appelle quand une pointe est devenue folle, un lock-in capricieux, un échantillon coincé ici ou là. Bientôt, on l'appellera le magicien des fonctions de Green, qui ont été largement utilisées pour nos simulations d'expérimentateurs présentées dans ce manuscrit. Nos longues et nombreuses discussions et incursions dans des considérations théoriques qui sortaient souvent de nos prérogatives d'expérimentateurs ont été très formatrices, son agilité intellectuelle a été un véritable sport duquel je sortais chaque fois épuisé et un peu plus instruit. Son investissement dans l'équipe STM est général, et en ce qui me concerne, il a été essentiel pour mener 'à bien' ce travail. Je dois aussi remercier Cyril Chacon. Sa grande connaissance du matériel est précieuse pour l'équipe STM, et je le remercie ici de m'avoir souvent dépanné, parfois sans que je ne demande rien. Je remercie également Yann Girard et Jean Klein, dont l'intarissable mémoire s'étale de truculentes anecdotes de plus de quarante ans d'histoire de la Physique du solide à Paris jusqu'au souvenir d'un calcul qu'il a fait lui-même dans les années soixante-dix. Merci à Hakim Amara et François Ducastelle pour leurs conseils et discussions lors de quelques rencontres organisées ou fortuites à l'ONERA ou au laboratoire MPQ. Merci également à Yann Tison, post-doc chimiste et physicien dans l'équipe STM dont la présence et la

participation sympathiques dans les derniers mois de la thèse ont été agréables dans ces turbulences finales.

La liste est longue des personnes sympathiques que j'ai croisées au laboratoire, il est impossible de ne pas en oublier. Je pense en particulier à Hong Lin et Paolo Camiglio qui ont été doctorants pendant mon stage de M2 et une partie de ma thèse. J'ai également une pensée pour Shobhana Narasimhan, qui dirige le groupe *Theoretical Sciences Unit* au *Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research* à Bengaluru, où nous avons été accueillis avec Jérôme en avril 2011 pendant deux semaines mémorables. Ses étudiants avec qui l'équipe STM a collaboré ont été d'une prévenance qui m'a beaucoup marqué, je pense à Madhura Marathe, Mighfar Imam, Kanchan Ulman que j'espère revoir un jour et à qui je souhaite longue et bonne route. Je salue également toutes les personnes que j'ai pu croiser au détour d'une conférence ou d'un colloque, qui sont toujours, notamment pour cette raison, des expériences très fortes.

Je remercie Sylvie Rousset pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, et sans qui le STM polarisé en spin n'existerait pas au laboratoire MPQ, ni sans doute en Ile-de-France. Elle a depuis passé la main et pris les rênes du C'nano IdF qui a financé ma thèse en 2009. Mes remerciements vont également à William Sacks, qui m'a fait l'honneur de présider le jury, Pietro Gambardella et Pascal Simon pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse et pour avoir lu mon manuscrit et écrit des rapports détaillés. Je remercie Frédéric Petroff pour avoir accepté avec William Sacks d'être examinateur de ma thèse. Enfin, mes remerciements vont à Alexander Smogunov et Cyrille Barreteau du CEA Saclay pour leurs calculs DFT, et qui n'ont pas économisé leurs efforts pour donner un poids certain à nos résultats expérimentaux de SPSTM et Parwana Habibi pour m'avoir fourni quelques résultats de sa thèse, qu'elle a menée sous la direction de Cyrille en même temps que la mienne.

Last but not least, je remercie mes amis, Arnaud, Nicolas, Marie, Richard, Wolfgang, Florent, Emeric (je ne peux pas tous vous citer, mais vous savez ce que vous avez fait pour moi) qui m'ont soutenu tout au long de ce travail plein d'écueils et parsemé de quelques satisfactions. J'ai enfin une pensée émue pour les nombreux résultats non présentés dans ce manuscrit, en particulier le travail en cours sur les molécules uniques de C_{60} sur les îlots de Co/Pt(111) que je n'ai pas pu présenter faute de place...

«Mais voyez! voici que des foules nouvelles arrivent, fonçant droit vers l'eau, destinées, semble-t-il, à un plongeon. Etrange! (...). Dites-moi, le pouvoir magnétique des aiguilles de tous ces compas marins les a-t-il attirés d'aussi loin ?»

Moby Dick, H. Melville, 1851 (trad. H. Guex-Rolle, 1970)

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	9
1 Electronique de spin à l'échelle atomique et moléculaire	15
1.1 Introduction	15
1.1.1 Principe et petit historique de la magnéto-résistance	16
1.1.2 Modèle de Jullière	17
1.2 Electronique de spin à l'échelle de l'atome ou de la molécule unique	20
1.2.1 Vers l'électronique de spin moléculaire	20
1.2.1.1 Couplage d'une molécule à un métal	21
1.2.1.2 Electronique de spin organique	30
1.2.1.3 Microscopie et spectroscopie à effet tunnel polarisée en spin sur des molécules uniques	32
1.2.2 Etat de spin local d'un atome unique en régime Kondo	35
1.2.2.1 Un zeste de Physique Kondo	36
1.2.2.2 Observation de la résonance Kondo en spectroscopie tunnel	44
1.2.2.3 Effet Kondo en présence de ferromagnétisme	47
1.3 Annexe	52
1.3.1 Principe du calcul de l'expression analytique de la résonance Fano simple par la méthode de Grosso	52
2 Méthodes expérimentales	55
2.1 Microscopie et spectroscopie à effet tunnel	55
2.1.1 Introduction	55
2.1.2 Présentation des modes d'opération	56
2.1.3 Modèles	57
2.1.3.1 L'effet tunnel	57
2.1.3.2 Modèle de Bardeen : jonction tunnel plane	58
2.1.3.3 Modèle de Tersoff et Hamann : jonction tunnel pointe-surface	59
2.1.3.4 Spectroscopie tunnel	60
2.1.4 Résolution en énergie en spectroscopie tunnel	61
2.1.4.1 Effet de la détection synchrone	61
2.1.4.2 Effet de la température finie	63
2.2 Dispositif expérimental	64
2.2.1 Présentation du dispositif	64
2.2.2 Techniques de préparation et de caractérisation <i>in situ</i>	65

	2.2.2.1	Méthodes de préparation	65
	2.2.2.2	Diffraction d'électrons lents (LEED)	67
	2.2.2.3	Spectrométrie d'électrons Auger	68
2.3		Microscopie à effet tunnel polarisée en spin : SPSTM	70
	2.3.1	Introduction	70
	2.3.2	Modélisation de la spectroscopie tunnel polarisée en spin	71
	2.3.2.1	Courant tunnel polarisé en spin	71
	2.3.2.2	Spectroscopie tunnel polarisée en spin	73
	2.3.3	Mise en oeuvre expérimentale	74
	2.3.3.1	Préparation des pointes SPSTM	74
	2.3.3.2	Exemple du Cr(001) et du Cr/Cr(001)	74
2.4		Annexe	76
	2.4.1	Calcul détaillé de la première harmonique	76
	2.4.2	Calcul détaillé de la deuxième harmonique	77
3		Spectroscopie d'un adatome Kondo dans un environnement ferromagnétique : Co/Fe/Au(111)	81
	3.1	Introduction et motivations	81
	3.2	Présentation du système Fe/Au(111)	83
	3.2.1	La surface d'Au(111) et l'auto-organisation des ilots de Fe	83
	3.2.2	Magnétisme des ilots de Fe/Au(111)	85
	3.3	Résultats expérimentaux	91
	3.3.1	Mise en évidence d'une résonance Fano-Kondo dédoublée	92
	3.3.2	Manipulation d'un atome unique entre deux sites d'adsorption	94
	3.4	Modélisation de la résonance dédoublée	96
	3.4.1	Calcul de Fano	96
	3.4.2	Méthode de Dolcher-Grosso-Parravicini	97
	3.4.3	Ajustements des spectres Co/Fe/Au(111)	99
	3.5	Etude en fonction de la distance pointe-adatome dans le plan de balayage	100
	3.6	Travaux théoriques ultérieurs de Seridonio <i>et al.</i>	103
	3.7	Résumé et conclusion	105
4		Modélisation du couplage d'une molécule à un bain électronique : cas du C₆₀	107
	4.1	Molécule isolée	108
	4.1.1	Symétries et calcul des positions des noyaux	108
	4.1.2	Calcul des niveaux d'énergie dans l'approximation de la liaison forte	110
	4.1.3	Densité d'états locale du C ₆₀ isolé	111
	4.2	Molécule couplée au substrat	112
	4.2.1	Calcul de la fonction de Green dans l'espace direct	114
	4.2.2	Calcul de la fonction de Green dans l'espace réciproque : symétrie des bains	116
	4.2.3	Densité d'états totale	118
	4.2.3.1	Evolution des spectres avec la force du couplage	118
	4.2.3.2	Influence de la géométrie d'adsorption	120
	4.2.4	Cas limite du couplage fort au substrat	120

4.2.5	Calcul incluant la polarisation de spin des électrodes	122
4.3	Simulation d'images de microscopie/spectroscopie tunnel	124
4.3.1	Principe de la simulation en courant constant	124
4.3.2	Exemples de résultats de simulations	125
4.3.2.1	Comparaison avec les résultats expérimentaux	127
4.3.2.2	Simulations <i>ab initio</i>	130
4.3.2.3	Simulations sur un profil hémisphérique	132
4.4	Annexe	133
4.4.1	Equation de Dyson	133
4.4.2	Trace de la matrice de Green : calcul de la densité spectrale	134
5	Spectroscopie tunnel polarisée en spin sur des molécules uniques : C₆₀/Cr(001)	135
5.1	Introduction	135
5.2	Structure électronique et magnétique de la surface de Cr(001)	136
5.2.1	Spectroscopie tunnel polarisée en spin sur la surface Cr(001)	136
5.2.2	Calculs <i>ab initio</i> de la densité d'états sur la surface Cr(001)	139
5.2.2.1	Densité d'états projetée sur les orbitales atomiques	139
5.2.2.2	LDOS dans le vide : simulation de spectres tunnel	140
5.3	Spectroscopie tunnel polarisée en spin sur des molécules uniques de C ₆₀ /Cr(001)	142
5.3.1	Présentation du système	142
5.3.2	Résultats expérimentaux	144
5.3.2.1	Contraste magnétique sur une orbitale moléculaire	144
5.3.2.2	Dispersion des mesures de conductance	145
5.3.2.3	Spectres résolus en spin et magnétorésistance tunnel	146
5.4	Calculs <i>ab initio</i> sur une molécule unique de C ₆₀ /Cr(001)	150
5.4.1	Calculs préliminaires : relaxation du système	151
5.4.2	Densité d'états et orbitales moléculaires	153
5.4.2.1	Densité d'états totale projetée sur les orbitales	153
5.4.2.2	Distribution de densité de charge	154
5.4.2.3	Distribution de densité de spin	155
5.4.3	Simulation de spectres tunnel résolus en spin	156
5.5	Résumé	159
	Conclusion	161
	Bibliographie	165

INTRODUCTION

Les travaux présentés dans ce mémoire abordent la question du transport de spin à travers des atomes ou des molécules uniques. Aujourd'hui, le spin et ses fondements semblent aller d'eux-mêmes, et sont dans une large mesure devenus une des pierres angulaires de la Physique moderne, et de la Physique de l'état solide en particulier. Dans sa préface à la traduction américaine des notes de cours de Tomonaga¹ réunies dans son livre *The story of spin*, Takeshi Oka qualifie le spin de «bête mystérieuse (...) dont l'existence et la statistique associée sont les inventions les plus subtiles et ingénieuses de la nature, sans lesquelles l'Univers entier ne saurait exister». Avant de montrer comment les progrès de la technologie permettent aujourd'hui de manipuler des spins uniques, il est intéressant de revenir rapidement sur la genèse de l'acception moderne du spin, fulgurante et emblématique du développement de la mécanique quantique. En effet, quelques années suffiront, dans les années 1920, à une communauté resserrée de physiciens pour donner sa forme moderne à la Physique quantique, passant de la théorie "primitive" de Bohr-Sommerfeld, à la fois théorie fondamentale de l'atome et théorie explicative des spectres atomiques, à la théorie toujours en vigueur du spin et au ferromagnétisme selon Heisenberg. Notons à ce titre que la forme du hamiltonien d'Heisenberg unifie d'une certaine façon la théorie du magnétisme de la matière en général, mais aussi des phénomènes liés au magnétisme via une interaction d'échange. C'est le cas du hamiltonien de Kondo et ses dérivés.

De la structure fine à la théorie du spin En 1924, il y a moins de quarante-vingt-dix ans, Louis de Broglie soutenait sa thèse devant Paul Langevin et Jean Perrin sur le caractère ondulatoire des particules massives. La découverte de l'électron n'avait pas encore trente ans (1897, J.J.Thomson). En 1927, Davisson et Germer confirmaient l'hypothèse de Broglie grâce à leur expérience de diffraction d'électrons par un cristal de nickel [1]. Broglie reçoit le prix Nobel de Physique en 1929 «pour sa découverte de la nature ondulatoire de l'électron», aux fondements de l'explication de l'effet tunnel. Le milieu des années 20 est un des moments les plus intenses de l'histoire de la physique quantique, au cours duquel va émerger la vision actuelle du spin d'une particule. Cette époque d'effervescence et de maturation de la théorie quantique se fait dans un contexte où la spectroscopie atomique a révélé de longue date des

1. Prix Nobel 1965 avec Feynman et Schwinger pour leur contribution à la théorie quantique des champs.

incohérences avec la théorie quantique des années 1910, notamment par la découverte d'un effet Zeeman 'anomal' en 1898 et la multiplicité inexplicable des termes spectraux de certains éléments. Le nombre quantique magnétique introduit par Sommerfeld explique cependant déjà la structure fine du spectre optique de certains atomes.

Les années 1925-1926 voient naître des idées fondamentales, comme le principe d'exclusion de Pauli, la formulation matricielle de la mécanique quantique par Heisenberg et la démonstration de son équivalence avec la formulation ondulatoire de Schrödinger par Dirac, qui donnera sa forme moderne à la mécanique quantique. Mais il n'existe pas encore de théorie quantique relativiste. Une théorie classique du moment magnétique d'un atome est connue et son lien avec celui de l'électron est pressenti. En 1925, Kronig, à 19 ans, propose l'idée que l'électron posséderait un moment cinétique intrinsèque [2] : il tournerait sur lui-même avec un moment angulaire de $\hbar/2$ et un facteur de Landé égal à 2, et Kronig anticipe même l'interaction spin-orbite en calculant les énergies d'un doublet dans un calcul relativiste. Il ne publiera pas cette idée, découragé par Pauli à qui Landé avait suggéré de la soumettre. C'est à cette première théorie du moment angulaire intrinsèque que l'on doit ce terme de *spin*, dont le premier usage est attribué à Bohr lui-même. Uhlenbeck et Goudsmit le feront quelques mois plus tard [3], laissant intact un certain facteur 2 de désaccord avec l'expérience. La correction de Thomas rétablit l'accord en 1927, mais sa théorie reste classique et son fameux facteur 1/2 repose sur la valeur du facteur de Landé, introduit de façon *ad hoc* pour ajuster les données expérimentales. En parallèle, Pauli publie une première théorie dans le cadre de la nouvelle mécanique quantique matricielle pratiquement achevée en 1926 et introduit les matrices qui portent son nom en 1927. Il a alors 26 ans. La théorie du spin de Pauli, malgré ses tentatives, n'est toujours pas relativiste – il déclarera que ce problème était trop difficile – mais permet de calculer l'effet Zeeman anomal, sans toutefois permettre d'expliquer la structure fine de certains spectres ni justifier la valeur du facteur de Landé et du moment angulaire de spin.

C'est Dirac en 1928, à l'âge de 26 ans, qui parviendra, à la suite des tentatives de Schrödinger, Klein et Gordon en 1926, à une théorie relativiste complète du spin, inspirée par l'approche de Pauli et reprenant explicitement ses matrices. Pauli qualifiera le travail de Dirac d'acrobatique. Il est intéressant de noter que l'équation de Klein-Gordon fut un temps considérée comme l'équation fondamentale de la mécanique quantique relativiste car elle fournissait la relation de Broglie-Einstein, que Broglie avait lui-même établie en cherchant à concilier la relativité restreinte et sa théorie ondulatoire, relation qui ne semblait pas devoir être remise en cause à l'époque, et qui ne l'est toujours pas à ce jour. L'équation de Dirac permettait sans hypothèses supplémentaires, dans le cadre relativiste, de retrouver les valeurs du spin de l'électron, la valeur du

facteur de Landé (et donc du rapport gyromagnétique) et du facteur de Thomas. Selon Tomonaga (1906-1979), contemporain de Dirac (1902-1984) et qui suivit l'histoire de près, c'est à ce moment-là seulement que le concept de spin a cessé définitivement de tenir à une image de rotation de l'électron sur lui-même et devint "classiquement indescriptible". Tomonaga fait également remarquer que Pauli a grandement inspiré Dirac même si, toujours selon Tomonaga, il dut concevoir une certaine amertume de ne pas avoir abouti à la théorie quantique relativiste du spin. Cependant Pauli montra plus tard, en 1934, que l'équation de Klein-Gordon devait être la bonne équation relativiste pour décrire les particules de spin nul, contrairement à ce que croyait Dirac².

Du spin de l'électron à l'électronique de spin A la fin du mois de décembre 1949, à l'aube d'un second vingtième siècle, une émission de radio d'anticipation scientifique est organisée pour l'occasion, à laquelle Louis de Broglie participe. On y discute d'applications futuristes de la physique quantique – le premier transistor³ n'a alors que deux ans. Il semble annoncer la disparition des tubes à vide et ouvre la voie à la 'miniaturisation', et ces physiciens semblent en avoir la certitude, comme s'il n'y avait pas d'obstacles scientifiques majeurs et un travail de développement technologique colossal. Au cours de cette émission, ces physiciens prévoient pour la fin du vingtième siècle des communications sans fil grâce à des appareils de poche munis d'une mémoire interne ou encore des calculateurs rapides et domestiques, laissant libre cours à une imagination débridée. Les applications envisagées n'utiliseraient toutefois que la charge de l'électron. Plusieurs générations de transistors, assemblés et soudés à la main, se succèdent au cours des années 50, le silicium remplace le germanium, et les premiers ordinateurs de série apparaissent mais occupent encore des salles entières et sont dédiés à des applications scientifiques ou commerciales pour de grands projets. A la série 700s d'IBM, utilisant encore des tubes à vide dans les années 50 – qui voient naître les premiers circuits intégrés grâce à l'invention du transistor plan – succède la série 7000s à transistors dans les années 1960. Intel met au point une puce mémoire de 1 kbit en 1970 et commercialise le premier microprocesseur en 1971. En 1972, Hewlett-Packard lance la première calculatrice de poche.

Les années 80 sont enfin celles des ordinateurs domestiques. Dirac meurt en 1984 et Broglie en 1987, un an avant la découverte de la magnétorésistance géante qui marquera dix ans plus tard le véritable début de l'électronique de spin. Malgré leurs contributions à la découverte du spin de l'électron, ils n'en connurent pas d'applications : le principe de l'enregistrement magnétique existait depuis l'invention du magnétophone dans les années 20 et continue d'être utilisé dans les disques durs actuels, dont le principe repose essentiel-

2. les références non données ici peuvent être trouvées dans TOMONAGA [2]

3. Shockley, Bardeen, Brattain

lement sur un ensemble de plus en plus dense de petits aimants. Jusqu'en 1991, la lecture se faisait par la mesure du flux magnétique par micro-bobine, lorsque les têtes de lecture à magnétorésistance anisotrope les remplacent. C'est en 1997 que l'électronique de spin fait sa première apparition dans les têtes de lecture exploitant l'effet «vanne de spin» dans des multicouches alternant des films métalliques magnétiques/non magnétiques d'épaisseur nanométrique, dans lesquelles le très faible champ magnétique émis par les grains d'alliage magnétique suffit à renverser les aimantations dans la multicouche et à modifier sa résistance, qui décode ainsi l'état binaire d'un ensemble de grains de moins de 20 nm de large.

Cette course à la miniaturisation, qui se base toujours sur des concepts des années 50, atteint aujourd'hui ses limites et pousse la communauté scientifique à développer de nouvelles idées, en étudiant des objets ultimes comme des atomes et des molécules uniques. Dès 1974, Aviram et Ratner [4] proposèrent d'exploiter la fonctionnalisation de molécules uniques et l'ingénierie de leurs orbitales moléculaires pour réaliser des dispositifs électroniques. Un des objectifs actuels est d'utiliser ces concepts en électronique de spin en explorant l'influence d'électrodes magnétiques sur, par exemple, la polarisation de spin d'orbitales moléculaires ou des effets à N corps comme l'effet Kondo.

Pour étudier ces questions, nous avons utilisé la microscopie/spectroscopie à effet tunnel qui permet d'obtenir à la fois une caractérisation structurale des échantillons et des mesures électroniques à l'échelle atomique. Nous nous sommes d'abord penchés sur le sujet très fondamental de l'effet Kondo en présence de ferromagnétisme, sujet qui a fait l'objet de plusieurs études théoriques et sur lequel il n'existe que peu de résultats expérimentaux, encore mal compris.

Le second sujet abordé utilise la capacité du microscope à effet tunnel en mode spectroscopie résolue en spin à sonder l'effet du couplage d'une molécule unique de C_{60} à une électrode magnétique. Notre objectif était d'apporter un éclairage expérimental du couplage d'une molécule à une électrode magnétique sur un système modèle.

Composition du manuscrit Ce mémoire est structuré de la façon suivante. Le premier chapitre comporte deux parties indépendantes. La première est une introduction aux questions générales que pose la physique du contact d'une molécule organique en interaction avec une électrode métallique. Nous introduisons ensuite les problématiques liées au cas où l'électrode est magnétique, puis nous faisons une rapide présentation de l'état actuel des observations expérimentales d'une molécule unique réalisées en microscopie à effet tunnel polarisée en spin.

La seconde partie est une introduction à l'effet Kondo, relative au chapitre 3. L'observation d'un état Kondo sur un métal noble et sa modélisation par une résonance Fano est présentée, puis les quelques résultats expérimentaux publiés sur une résonance Kondo dédoublée par l'interaction avec une électrode magnétique seront résumés.

Le deuxième chapitre est une présentation des méthodes expérimentales, principalement dédiée à la spectroscopie moyennée en spin et résolue en spin. Les modes d'acquisition spectroscopiques et les équations usuelles de modélisation sont présentés. Nous abordons également la question de la résolution en énergie en spectroscopie tunnel, cruciale pour certaines mesures de signatures très fines présentées dans cette thèse.

C'est le cas en particulier pour les résultats du troisième chapitre, consacré au dédoublement de la résonance Kondo induite par une surface métallique ferromagnétique par un atome initialement magnétique. Nous présenterons également un modèle de double résonance Fano pour ajuster la signature observée en spectroscopie tunnel moyennée en spin sur ce système.

Les quatrième et cinquième chapitres sont consacrés à l'étude de la molécule de C_{60} en spectroscopie tunnel polarisée en spin. Nous présentons dans le chapitre 4 un modèle simple de simulations de cartes de conductance non résolue en spin, basé sur l'approximation de la liaison forte et une résolution par la méthode de la fonction de Green. Nous présenterons également des spectres de densité d'états totale du fullerène couplé calculés avec ce modèle, en prenant en compte la densité d'états d'un substrat idéalisé à l'extrême, représentant un métal magnétique ou non magnétique. Les résultats sont comparés aux images expérimentales et à des simulations *ab initio* réalisées en collaboration avec une équipe de théoriciens du CEA à Saclay. Ce travail de modélisation a été motivé par la nécessité d'identifier les états moléculaires observés en spectroscopie tunnel sur la surface de chrome. De façon étonnante pour un modèle aussi simple, un certain nombre d'orbitales ont été qualitativement bien reproduites, et il s'applique à un certain nombre de substrats sur lesquels le C_{60} a été étudié en microscopie à effet tunnel. Cette étude préliminaire a soulevé des interrogations qui nous ont guidés par la suite, notamment sur l'importance du transfert de charge qui explique en partie les difficultés à concilier l'expérience et la théorie.

Dans le chapitre 5, nous présentons les résultats de spectroscopie tunnel résolue en spin sur les molécules uniques de C_{60} sur la surface de Cr(001). Nous montrons par une étude statistique que les molécules acquièrent une polarisation de spin à certaines énergies bien définies. La comparaison avec des calculs *ab initio* résolus en spin nous permet de montrer que certaines orbitales moléculaires du C_{60} se polarisent effectivement fortement en spin en

se couplant au substrat de chrome, ce qui pourrait être exploité pour amplifier l'effet de magnétorésistance dans des dispositifs hybrides.

ELECTRONIQUE DE SPIN À L'ÉCHELLE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE

1.1 Introduction

Nous nous sommes intéressés dans ce travail au transport dépendant du spin à travers des atomes et des molécules uniques. Dans la section 1.2.1, nous présentons une brève introduction aux aspects fondamentaux du couplage d'une molécule à un métal puis nous envisagerons la question de la polarisation de spin d'une molécule organique non magnétique couplée à une électrode ferromagnétique. L'état de l'art des résultats de spectroscopie à effet tunnel polarisée en spin sur des molécules uniques est présenté dans la section 1.2.1.3. Nos résultats expérimentaux et une étude théorique en collaboration avec une équipe du CEA/Saclay font l'objet du chapitre 5.

Un second sujet plus 'académique' est introduit dans la section 1.2.2. Nous abordons la question de la modification de la résonance Kondo induite par un atome magnétique lorsqu'il est couplé à une surface ferromagnétique. Le principe de l'effet Kondo et l'état de l'art de l'étude en spectroscopie tunnel des adatoms Kondo seront rapidement présentés. Les résultats expérimentaux et une modélisation des spectres tunnel font l'objet du chapitre 3.

1.1.1 Principe et petit historique de la magnétorésistance

L'électronique de spin consiste à utiliser le degré de liberté de spin de l'électron conjointement avec sa charge¹, par exemple pour le stockage de données. Des avantages considérables découlent de l'utilisation du spin dans les dispositifs électroniques : une plus grande rapidité d'opération, une consommation moindre en énergie et des densités d'intégration accrues, entre autres [5]. Nous ne pouvons pas détailler ici les dispositifs existants, en général destinés à des applications très spécifiques comme la détection de champs magnétiques très faibles, les composants hyperfréquence (utilisant le transfert de spin) ou encore la mesure de courant sans contacts, ni les très nombreuses pistes explorées en recherche fondamentale en électronique de spin dans son acception la plus large ; un état de l'art de la voie utilisant la magnétorésistance tunnel peut être trouvé dans MIAO *et al.* [6] (2011).

Sur le plan fondamental, ce domaine de recherche est déjà ancien et est historiquement lié à l'étude des supraconducteurs. L'expérience pionnière de TEDROW & MESERVEY [7] (1971) sur des jonctions planes $\text{Al}_{\text{supra}}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ sous champ magnétique marque le début de l'étude de la transmission par effet tunnel d'un courant polarisé en spin. En 1975, JULLIÈRE [8] publie ses résultats de transport tunnel polarisé en spin sur des jonctions planes métal ferro/isolant/ferro à 4.2 K (Fe/Ge/Co) en considérant l'orientation relative des aimantations des électrodes et modélise l'effet de magnétorésistance tunnel (TMR). Ces travaux ont révélé le premier effet «vanne de spin», qui est aujourd'hui utilisé dans les têtes de lecture des disques durs actuels à température ambiante grâce notamment aux travaux de MOODERA & MATHON [9] (1999). Le modèle de Jullière sera rapidement décrit dans la section 1.1.2.

Notons que dans un premier temps, à la suite de la découverte de la magnétorésistance «géante» (GMR, multicouches magnétiques tout métal, sans effet tunnel mais exploitant l'effet vanne de spin) par A. Fert et son équipe (BAIBICH *et al.* [10], 1988), des têtes de lecture basées sur la GMR ont rapidement été mises au point chez IBM (DIENY *et al.* [11], 1991) avant que la TMR ne la remplace peu de temps après grâce à une magnétorésistance plus élevée. Citons simplement une autre application prometteuse de l'électronique de spin déjà au stade industriel, une mémoire vive non volatile (MRAM, Magnetic Random Access Memory). Plusieurs générations se sont succédées, mais toutes partagent une jonction TMR par bit, le principe de commutation (écriture) de la dernière génération utilise l'effet de transfert de spin par un courant polarisé en spin. Cette application est pour l'instant dédiée à des utilisations très spécifiques compte-tenu de son coût et de sa faible capacité de stockage

¹. ou même en remplacement de sa charge, en utilisant des courants de spin sans transport de charge, mais l'application de ce principe n'est pas encore maîtrisée.

(quelques Mbits). Plusieurs industriels s'y sont investis, mais les limitations en terme de capacité de stockage sont pour l'instant insurmontées.

1.1.2 Modèle de Jullière

Le modèle de JULLIÈRE [8](1975) est le premier modèle quantitatif décrivant la TMR. Des travaux théoriques ultérieurs (voir *e.g.* [12, 13]) plus complets permettent de mieux décrire ou prévoir la TMR d'une jonction tunnel². L'intérêt de ce modèle est de permettre d'introduire de façon simple les concepts et les grandeurs qui sont communes à toutes les jonctions présentant un effet magnétorésistif. La première de ces grandeurs est la polarisation de spin P du courant émanant d'un métal magnétique, définie à basse température à partir des densités d'états³ ρ des sous-bandes de spin *up* et *down* :

$$P = \frac{\rho^\downarrow - \rho^\uparrow}{\rho^\downarrow + \rho^\uparrow} \quad (1.1)$$

Le tableau 1.1 donne quelques valeurs de polarisation du courant pour différents matériaux magnétiques.

Table 1
Measured spin polarization values for various magnetic materials

Material	Ni	Co	Fe	Ni ₈₀ Fe ₂₀	Co ₅₀ Fe ₅₀	Co ₈₄ Fe ₁₆
Polarization (from Eq. (6))	23%	35%	40%	32%	—	—
New values	33% ^a	45% ^a	44%	48% ^b	51% ^b	49% ^b

^aFilms grown in MBE system (J.S. Moodera et al., unpublished).

^bR.J.M. van de Veerdonk, J.S. Moodera, W.J.M. de Jonge, 1997 ICMFS Conf. digests 15th, pp. 74–75.

FIGURE 1.1 – Valeurs de la polarisation de spin pour quelques métaux magnétiques (extrait de MOODERA & MATHON [9], 1999).

La magnétorésistance MR d'une jonction tunnel métal 1/isolant/métal 2 est ensuite définie⁴ avec les résistances R ou les conductances G mesurées

2. Rappelons qu'«une jonction tunnel magnétique est un objet complexe qui possède de nombreuses caractéristiques électriques : la dépendance en tension, la dépendance en température, la magnétorésistance et ses variations, les propriétés spectroscopiques (...) voire même les effets de transfert de spin qui ouvrent un champ immense de nouveaux phénomènes.» (extrait de l'Habilitation à diriger des recherches de F. Montaigne, "Jonctions tunnel magnétiques et nanostructures magnétiques", 2007)

3. on trouve dans la littérature des définitions similaires mais utilisant la résistivité des canaux de conduction de spin *up* et *down* en lieu et place des densités d'états.

4. il s'agit de la définition de Jullière (souvent notée JMR). On trouve souvent dans la littérature une normalisation par la résistance en configuration parallèle : $MR = \frac{R^{\uparrow\downarrow} - R^{\uparrow\uparrow}}{R^{\uparrow\uparrow}} = \frac{2P_1 P_2}{1 - P_1 P_2}$. La MR est donc supérieure avec cette dernière définition (potentiellement infinie) ce qui la rend particulièrement attractive pour les expérimentateurs (définition "optimiste"). Une troisième définition confine la MR à $\pm 100\%$ et devrait être systématiquement utilisée pour harmoniser et rendre comparables les MR obtenues : $MR = \frac{R^{\uparrow\downarrow} - R^{\uparrow\uparrow}}{R^{\uparrow\downarrow} + R^{\uparrow\uparrow}} = P_1 P_2$

dans les configurations parallèle ou antiparallèle des aimantations des électrodes 1 et 2 :

$$MR = \frac{R^{\uparrow\downarrow} - R^{\uparrow\uparrow}}{R^{\uparrow\downarrow}} = \frac{G^{\uparrow\uparrow} - G^{\uparrow\downarrow}}{G^{\uparrow\uparrow}} = \frac{2P_1P_2}{1 + P_1P_2} \quad (1.2)$$

La dernière égalité découle de la définition 1.1 et de l'écriture des conductances en termes de densités d'états des bandes *up* et *down* de chaque électrode :

$$G^{\uparrow\uparrow} = \rho_1^{\uparrow}\rho_2^{\uparrow} + \rho_1^{\downarrow}\rho_2^{\downarrow} \quad (1.3)$$

$$G^{\uparrow\downarrow} = \rho_1^{\uparrow}\rho_2^{\downarrow} + \rho_1^{\downarrow}\rho_2^{\uparrow} \quad (1.4)$$

La figure 1.2 montre l'interprétation de Jullière de la TMR en termes d'états disponibles pour la transmission tunnel des électrons. Ses mesures de TMR sur des jonctions Fe/Ge/Co sont montrées sur la figure 1.3.

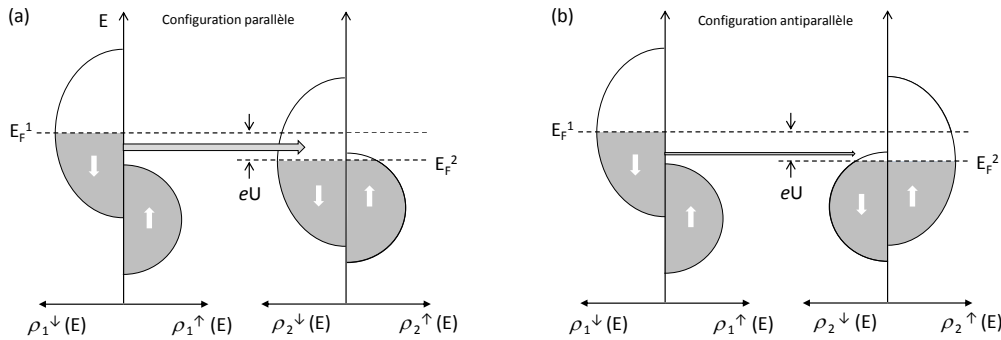


FIGURE 1.2 – Interprétation schématique du modèle de Jullière, dans le cas où une des sous-bandes de l'électrode de gauche est entièrement occupée (cas du Co et du Ni par exemple). (a) : densités d'états up et down pour chaque électrode 1 et 2, séparées par un isolant dans la configuration où les aimantations des électrodes sont parallèles. La transmission tunnel est considérée comme élastique à basse température (conservation de l'énergie et du spin). Les électrons tunnel disposent de plus d'états vides que dans la configuration antiparallèle (b) et la résistance de la jonction est en principe plus faible.

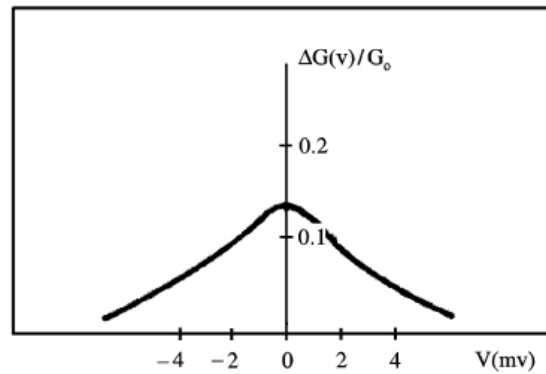


FIGURE 1.3 – Dans la jonction Fe/Ge/Co étudiée par Jullière, la TMR maximale est de l'ordre de 10 % entre 0 et ± 2 mV, n'est mesurable qu'à basse température et s'effondre à des tensions supérieures à quelques mV. Notons qu'elle est symétrique en tension malgré l'asymétrie de la jonction. Figure extraite de JULLIÈRE [8], 1975.

Si la polarisation des deux électrodes est du même signe, la conductance en configuration parallèle est supérieure et la MR est positive ; c'est ce qui est le plus souvent observé. Des inversions de la TMR avec la tension appliquée ont pourtant été rapportées pour des polarisations de spin de même signe (e.g. [14, 15]). Des modèles plus élaborés que celui de Jullière montrent qu'en effet, la TMR dépend sensiblement de la structure électronique et atomique de l'ensemble de la jonction, particulièrement aux interfaces [16, 17]. Des travaux théoriques suggèrent que la hauteur et la forme de la barrière tunnel ainsi que le degré de désordre et la nature de l'hybridation interfaciale affectent fortement la TMR [12, 16–18].

La figure 1.4 montre le premier résultat de GMR, toujours à basse température, publié par BAIBICH *et al.* [10] en 1988, d'un ordre de grandeur supérieure à la TMR mesurée par Jullière en 1975, résultat qui a valu le prix Nobel à A. Fert en 2007, avec Peter Grünberg qui travaillait indépendamment sur des systèmes similaires à l'Université de Cologne. C'est MOODERA *et al.* [19] en 1995, avec Meservey, qui réalisera les premières jonctions présentant une TMR supérieure à 10% à température ambiante sur des jonctions Co/Al₂O₃/CoFe et Co/Al₂O₃/NiFe.

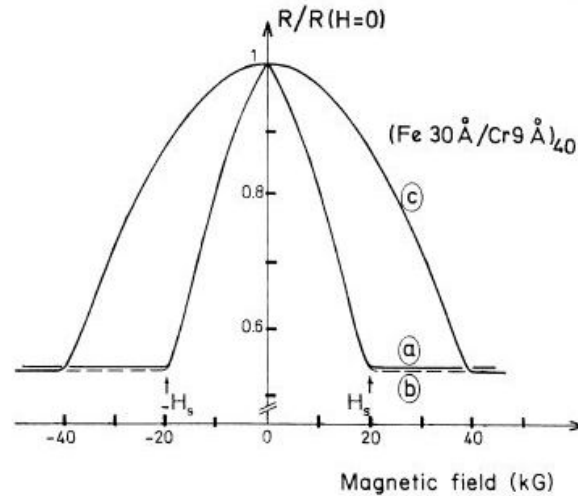


FIGURE 1.4 – Mesures de magnétorésistance à 4.2 K en fonction du champ magnétique appliqué suivant trois directions par rapport au courant par l'équipe d'A. Fert sur une multicouche alternant 20 bicouches Fe(001)/Cr(001). La courbe (a) correspond à une mesure avec un champ appliqué dans le plan des couches le long de la direction du courant (direction [110]), (b) : dans le plan des couches avec un champ perpendiculaire au courant, (c) : champ appliqué normalement au plan de la multicouche. Extrait de BAIBICH et al. [10].

1.2 Electronique de spin à l'échelle de l'atome ou de la molécule unique

1.2.1 Vers l'électronique de spin moléculaire

Les composants de l'électronique actuelle reposent largement sur la technologie du silicium pour le calcul. Le stockage de masse repose quant à lui sur des alliages de métaux de transition. L'élément de stockage d'un bit dans un disque dur est un grain d'alliage ferromagnétique (CoCrPt...) de dimension typique de quelques dizaines de nm et contenant quelques 10^6 atomes. Plusieurs contraintes empêchent de descendre en taille (approche *top-down*) et ainsi gagner en densité de stockage, dont la principale est la diminution de l'énergie d'anisotropie avec la taille du grain, qui approche l'énergie de fluctuation thermique à la température ambiante. Ainsi, une équipe d'IBM Almeida a récemment démontré la possibilité de stocker un bit stable pendant une durée caractéristique d'une heure à 1.2 K sur une ligne d'une dizaine d'atomes de Fe/Cu₂N (figure 1.5, LOTH *et al.* [20], 2012), la stabilité augmentant avec le nombre d'atomes assemblés, sous la forme d'une "matrice" d'atomes. Ces résultats obtenus grâce à un microscope à effet tunnel polarisé en spin (SPSTM, Spin Polarized Scanning Tunneling Microscopy, chapitre 2) relèvent d'une approche *bottom-up* où les structures sont obtenues par assemblage d'atomes un par un. Ces contraintes de température et de fabrication sont des obstacles

évidents à une mise en application et montrent le chemin qui reste à parcourir si l'on veut persévérer dans cette voie. De la même façon, la largeur de gravure des circuits intégrés dans un processeur est passée de quelques μm pour quelques 10^4 transistors par processeur au début des années 1980 à quelques dizaines de nm et 10^9 transistors au début des années 2010, approchant la limite au-delà de laquelle des phénomènes comme l'électromigration ou les courants de fuite deviennent critiques pour la fiabilité et la durée de vie du dispositif.

Une alternative aux technologies actuelles pourrait reposer sur l'utilisation de molécules organométalliques ou tout organiques pour l'électronique moléculaire. Cette voie sera évoquée dans la section 1.2.1.2. Les quelques résultats de SPSTM sur molécules uniques existant pour l'heure seront rapidement présentés dans la section 1.2.1.3. Dans la section suivante, nous présentons les questions générales posées par le couplage molécule/surface métallique, que nous illustrerons avec l'exemple du C_{60} en STM non polarisé en spin.

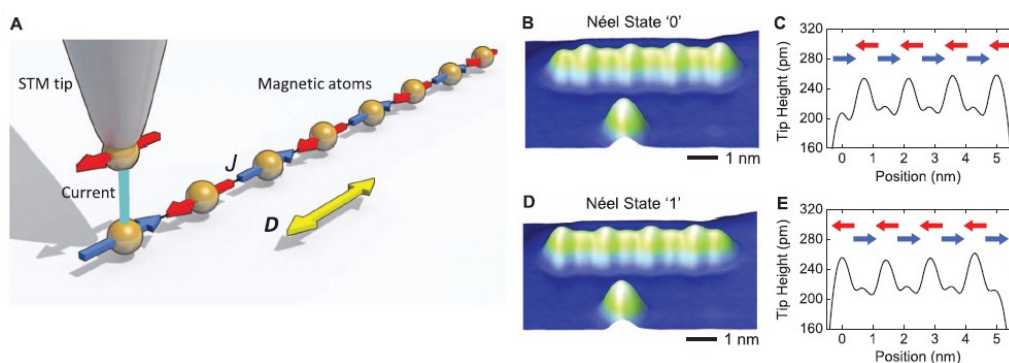


FIGURE 1.5 – A : la pointe d'un microscope à effet tunnel polarisé en spin soumise à un champ de 6 T balaye la ligne d'atome de Fe couplés antiferromagnétiquement, de sorte que deux états possibles sont distinguables (états de Néel codant deux états d'un bit : B,C et D,E.). Extrait de [20].

1.2.1.1 Couplage d'une molécule à un métal

Qu'il s'agisse de multicouches ou de monocouches organiques ou de molécules uniques, l'électronique moléculaire se heurte à des questions fondamentales posées de longue date mais encore mal comprises. D'une façon générale, lorsqu'une molécule est déposée sur un métal, les niveaux d'énergie initialement discrets de la molécule isolée s'élargissent et se décalent par rapport au potentiel chimique du métal (nous introduisons dans le paragraphe suivant ce phénomène sur l'exemple très simple d'un unique niveau discret non dégénéré). La force du couplage et le degré de transfert de charge qui

guident cette interaction sont difficiles à prévoir. La géométrie de la surface et celle de la molécule peuvent également se trouver modifiées par le couplage. A l'extrême, des phénomènes de reconstruction de surface (pour une monocouche, voir par exemple [21]) ou de déplacement d'atomes pour une molécule unique (cas par exemple du C_{60} sur Pt(110), CASARIN *et al.* [22]) et/ou de modification de la nature chimique de la molécule peuvent se produire⁵. Dans le contexte de la spintronique moléculaire, s'ajoutent à ces questions celles de la nature et l'efficacité de l'injection, du transport, du contrôle et de la détection de la polarisation de spin.

Cas d'un niveau discret élargi par le couplage à un continuum d'états

La figure 1.6 illustre le cas d'un niveau discret élargi par l'interaction avec un quasi-continuum d'états⁶ (les valeurs sont arbitraires et ont été choisies pour l'illustration). Nous indiquons ici dans les (très) grandes lignes la méthode de la fonction de Green de résolution de l'équation de Schrödinger, qui permet d'introduire les sources du décalage et de l'élargissement, sans entrer dans le détail du formalisme (voir *e.g.* DATTA [26]).

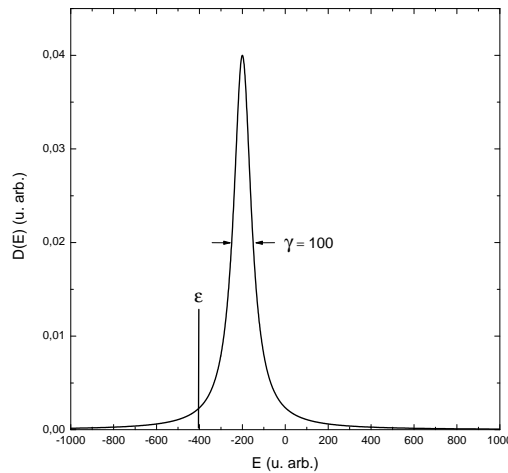


FIGURE 1.6 – Le niveau d'énergie initialement discret, à $\epsilon = -400$, est élargi en une lorentzienne par le couplage (largeur à mi-hauteur $\gamma = 100$), et décalé de $Re \Sigma = +200$. Graphe tracé d'après l'expression 1.6.

La fonction de Green en énergie s'écrit pour ce niveau discret ϵ couplé, où toutes les grandeurs sont scalaires et la self-energy Σ est indépendante⁷ de

5. un exemple de transformation d'une molécule de C_{60} en un feuillet de graphène par ouverture de la cage par catalyse sur une surface de Ru(0001) a récemment été rapporté par LU *et al.* [23] (2011) : la molécule interagit fortement avec la surface et provoque l'apparition de lacunes où vient s'insérer la molécule, qui s'ouvre ensuite par chauffage.

6. introduit par WEISSKOPF & WIGNER [24] en 1930 dans le contexte de la physique atomique (leur article s'intitule «Über die natürliche Linienbreite in der Strahlung des harmonischen Oszillators» : "Sur la largeur naturelle du rayonnement de l'oscillateur harmonique"). En 1935, Fano traite de la largeur des spectres d'absorption atomique [25] et généralise un modèle d'élargissement statique de niveaux discrets couplés à un continuum.

7. ce qui correspond à une densité d'états du continuum indépendante de l'énergie : dans le cas général, la self-energy dépend de la densité d'états du continuum via la fonction de Green le décrivant et de la matrice de couplage, voir le chapitre 4.

l'énergie E :

$$G(E) = \frac{1}{E - \varepsilon - \Sigma} \quad (1.5)$$

Si l'on décompose la self-energy en ses parties réelle et imaginaire, on peut montrer en écrivant la fonction de Green dans l'espace des temps que l'élargissement est relié à la partie imaginaire de Σ en introduisant ce qui apparaîtra comme la largeur de la résonance $\gamma \equiv -2\text{Im } \Sigma$, elle-même reliée à la "durée de vie" \hbar/γ de l'état qui caractérise sa décroissance exponentielle en temps, l'état étant vu comme la "réponse impulsionnelle" à une excitation. La densité d'états $D(E)$ résultant du couplage s'écrit en fonction de la différence des fonctions de Green retardée $G(E)$ et avancée $G^\dagger(E)$, en introduisant $\varepsilon' \equiv \varepsilon + \text{Re } \Sigma$:

$$D(E) = i \left[\frac{1}{E - \varepsilon' + i\frac{\gamma}{2}} - \frac{1}{E - \varepsilon' - i\frac{\gamma}{2}} \right] = \frac{\gamma}{(E - \varepsilon')^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} \quad (1.6)$$

qui est l'expression d'une résonance lorentzienne de largeur à mi-hauteur $\gamma = -2 \text{Im } \Sigma$, centrée en $\varepsilon' = \varepsilon + \text{Re } \Sigma$. L'objet à un niveau discret acquiert donc lui-même une densité d'états continue par l'effet du couplage. Dans le chapitre 4, nous utilisons ce formalisme pour simuler des images topographiques et de conductance en STM d'une molécule de C_{60} couplée à un métal.

Cas général et calculs *ab initio* La méthode de la fonction de Green a l'avantage de fournir des résultats rapides et une certaine "transparence" de la physique sous-jacente (du moins telle que nous l'avons implémentée, *i.e.* de la façon la plus simple possible, à l'équilibre et sans description de la structure atomique de la surface), mais n'est pas une approche quantitative comme peut l'être le calcul *ab initio*. Cette dernière approche, plus réaliste, est souvent utilisée pour paramétrer des simulations de mesures basées sur la méthode de la fonction de Green dans toute son extension (NEGF, non equilibrium Green's function method [26])⁸, mais peut aussi être utilisée pour réaliser intégralement des simulations et extraire des grandeurs sur des systèmes périodiques dont le motif est de petite taille, une molécule de C_{60} sur un métal étant pratiquement la limite supérieure pour des temps de calcul accessibles. Elle donne en général de bons résultats pour l'état fondamental d'un système ; partant d'une géométrie supposée proche du minimum d'énergie, un calcul auto-cohérent est lancé et finit (idéalement) par converger vers une configuration dite "relaxée" des noyaux et une distribution de densité électronique (éventuellement résolue en spin) de laquelle on peut tirer par exemple le transfert de charge entre la molécule et le substrat.

8. Voir par exemple DE MENECH *et al.* [27], 2006, pour des simulations d'images STM/STS de C_{60} /Ag(100) et Au(111) utilisant un modèle liaison forte paramétré par *ab initio* et résolu par NEGF.

Cette grandeur est très importante car elle définit en principe la position en énergie des orbitales frontières (HOMO, LUMO : Highest Occupied et Lowest Unoccupied Molecular Orbitals) et donc le gap de la molécule. Ce gap HOMO-LUMO est une propriété fondamentale du système qui influence ses propriétés optiques, thermiques, de transport, etc. Il est différent dans le calcul et dans les résultats de mesure en fonction de la technique utilisée (STS, PES/IPES : spectroscopies de photoémission/photoémission inverse) et constitue une importante difficulté expérimentale et théorique.

Par exemple, le C_{60} est un bon accepteur d'électrons et tend à se charger négativement au contact d'un substrat polarisable comme une surface métallique. La répulsion coulombienne intra-moléculaire U (énergie de charge) modifie l'énergie requise pour ajouter ou retirer un électron et augmente d'autant le gap mesuré par STS, PES/IPES. Un effet d'écrantage induit par la charge (image) tend à l'inverse à réduire l'énergie de charge U . Pour donner des ordres de grandeur, des mesures de gap en PES sur du C_{60} et C_{60}^- en phase gazeuse donnent un gap de 4.9 eV [28] ; sur une monocouche de C_{60} en PES/IPES, il est de 2.1 eV, 2.2 eV, 3.2 eV sur Au(110), Ag(110) et Cu(111) respectivement [28]. La PES/IPES a également fourni des valeurs de transfert de charge de 0.8, 1.7, 1.6 et 0.02 électrons par molécule sur des monocouches de C_{60} sur Au(111), Ag(100), Cu(111) et GaAs(110) respectivement [28]. Des mesures de EELS (electron energy-loss spectroscopy) donnent une mesure du transfert de charge avec une plus grande incertitude (± 1 électron), mais les valeurs mesurées vont jusqu'à 6 électrons par molécule pour une monocouche de C_{60} sur un substrat amorphe de potassium [29], soit un remplissage complet de la LUMO (six fois dégénérée en comptant la dégénérescence de spin). Ainsi, le transfert de charge dépend non seulement de la nature chimique de la surface, mais également du plan de coupe, dont dépend le travail de sortie du substrat.

Ce dernier peut être mesuré ou calculé, comme la position des orbitales frontières, par rapport au niveau du vide. Lorsque le contact est formé, les niveaux du vide de la surface et de la molécule ne s'alignent pas dans le cas général, notamment à cause du transfert de charge, mais aussi par l'effet d'autres facteurs comme la présence de défauts, la présence d'un dipôle électrique permanent porté par la molécule ou induit à l'interface par le transfert de charge, ou encore la réduction du travail de sortie du métal due à la charge (négative) de la molécule elle-même [22, 30]. La position des niveaux moléculaires par rapport au potentiel chimique du métal⁹ est donc déterminée de façon complexe, dominée par la force du dipôle à l'interface, par l'élargissement et le décalage dus à l'hybridation et par la polarisation de la surface [31]. Le "gap de quasi-particule" résultant est fortement "renormalisé" par la réponse de polarisation du métal à l'ajout d'un électron ou d'un trou et fortement ré-

9. confondu avec le niveau de Fermi à température nulle

duit par rapport à sa valeur en phase gazeuse [32, 33]. Cet effet de corrélation non-locale n'est pas inclus dans la structure électronique résultant d'un calcul DFT¹⁰ utilisant des fonctionnelles d'échange/corrélation standards comme la LDA (approximation de la densité locale) qui fournit un gap systématiquement sous-évalué par rapport aux mesures [36] : des corrections "many-body" doivent être apportées aux valeurs propres de Kohn-Sham via l'approximation GW, mais sont prohibitives en temps de calcul pour de grands systèmes [31]. Plusieurs alternatives ont été apportées, que nous ne détaillerons pas ici : citons simplement un modèle "unifié" de calcul de la densité d'états induite à l'interface (IDIS, induced density interface states, VÁZQUEZ *et al.* [37], 2007) associé à la prise en compte des effets dipolaires induits ("pillow" effect dû au principe d'exclusion de Pauli, ABAD *et al.* [38]) ou permanents, permettant le calcul de l'énergie de charge effective et une modification *ad hoc* des énergies propres trouvées par DFT via un "scissors operator" [39, 40]. Des variantes en plusieurs étapes destinées à raffiner le calcul du gap ont enfin été utilisées notamment quand une orbitale frontière est partiellement occupée (en pratique, la LUMO, qui se décale vers les plus basses énergies à cause du transfert d'électrons vers la molécule), auquel cas on fait appel au modèle d'impureté d'Anderson (SAU *et al.* [31], 2008). Il ne s'agit donc plus de calculs *ab initio* à proprement parler. La question est encore très largement ouverte : si les corrections à la DFT rendent mieux compte des valeurs expérimentales, elles n'éclaircissent pas réellement la physique sous-jacente.

Signalons enfin que la DFT ne prend pas en compte les interactions faibles comme l'interaction de van der Waals, qui peut ne plus être négligeable dans le cas d'un couplage fort au substrat rapprochant significativement la molécule de la surface. Nous en verrons un exemple dans la section 1.2.1.3.

Nous illustrons maintenant sur deux exemples les différents aspects de la physique de l'adsorption sur le cas de C₆₀ uniques. Les problèmes posés par les calculs basés sur la DFT seront abordés en parallèle à partir de ces études en spectroscopie tunnel (STS, Scanning Tunneling Spectroscopy) de la structure électronique de C₆₀ uniques sur des surfaces d'Au(111) et Ag(100). Ces articles (LU *et al.* [41], 2003 et LU *et al.* [28], 2004) ont généré une quantité importante de publications à leur suite, cherchant à mieux rendre compte des observations (sur ces surfaces ou sur d'autres) et à améliorer les calculs DFT présentés.

Deux exemples de référence : C₆₀/Ag(100) et Au(111) La figure 1.7 montre une étude comparée en STM et calculs DFT pour une molécule unique de C₆₀ /Au(111) et Ag(100) par l'équipe de M. Crommie à Berkeley [28, 41]. Ces deux exemples illustrent bien l'influence drastique de la nature du substrat sur la structure électronique de la molécule adsorbée. Commençons par

10. théorie de la fonctionnelle de la densité, sans laquelle le calcul *ab initio* serait impossible en pratique [34, 35].

le cas plus simple du $C_{60}/Au(111)$ ¹¹. La colonne de gauche de la figure 1.7A montre des images de conductance différentielle (cartes dI/dV suivant le profil topographique en mode courant constant [chapitre 2], assimilées à la densité d'états locale, LDOS) aux énergies des résonances apparaissant sur les spectres 1.7C(a). La molécule examinée est présentée comme adsorbée sur une liaison adjacente à deux hexagones (liaison '6-6'), mais les spectres ont été mesurés sur une molécule adsorbée sur un hexagone (une description de la géométrie du C_{60} est donnée dans le chapitre 4). Les différents spectres de cette figure correspondent à des mesures locales en différents points au-dessus de la molécule : on voit que l'intensité des résonances varie mais pas leur position en énergie. Elle est maximale aux endroits où les orbitales moléculaires présentent un maximum de densité d'états locale. La HOMO est identifiée à -1.7 V (résonance H sur les spectres C(a) et image de conductance A(d)). La LUMO apparaît à +1 V, totalement inoccupée (résonance L sur les spectres C(a) et image de conductance A(c)). Le gap HOMO-LUMO en STS est donc de 2.7 eV. La LUMO+1, seconde orbitale inoccupée la plus basse en énergie, apparaît à 2.2 V (résonance L+1 sur la figure C(a) et image de conductance A(b)). On peut remarquer que ces deux états sont presque complémentaires : cette "inversion de contraste" dans la LDOS entre ces deux états successifs est souvent observée sur d'autres métaux.

La colonne de droite de la figure 1.7A montre les simulations de LDOS par DFT-LDA pour les HOMO, LUMO et LUMO+1, calculées le long du profil topographique simulé en boucle fermée (isosurface à l'énergie correspondant à la tension d'imagerie). Les LDOS calculées pour la LUMO et la LUMO+1 sont quasiment identiques et reproduisent plutôt l'image de conductance expérimentale de la LUMO. La figure 1.7C(b) montre le spectre calculé par DFT pour un $C_{60}/Au(111)$. Les auteurs calculent les spectres en moyennant les valeurs de la LDOS sur un hémisphère de 5.5 Å soit à environ 2 Å de la molécule. Seule la LUMO est bien positionnée, mais les auteurs concluent à une différence LUMO-LUMO+1 «correctement reproduite, mais légèrement sous-estimée». Ils ne positionnent pas explicitement la HOMO mais concluent à un gap HOMO-LUMO largement sous-estimé par la DFT, ce que l'on voit clairement en comparant les figures 1.7C(a) et 1.7C(b).

11. Notons que des calculs DFT suggèrent que le fullerène est faiblement couplé à cette surface et s'adsorbe facilement sur la pointe pendant les mesures [38]. Nous avons pu constater que ce système est en effet difficile à étudier en STM, probablement pour cette raison.

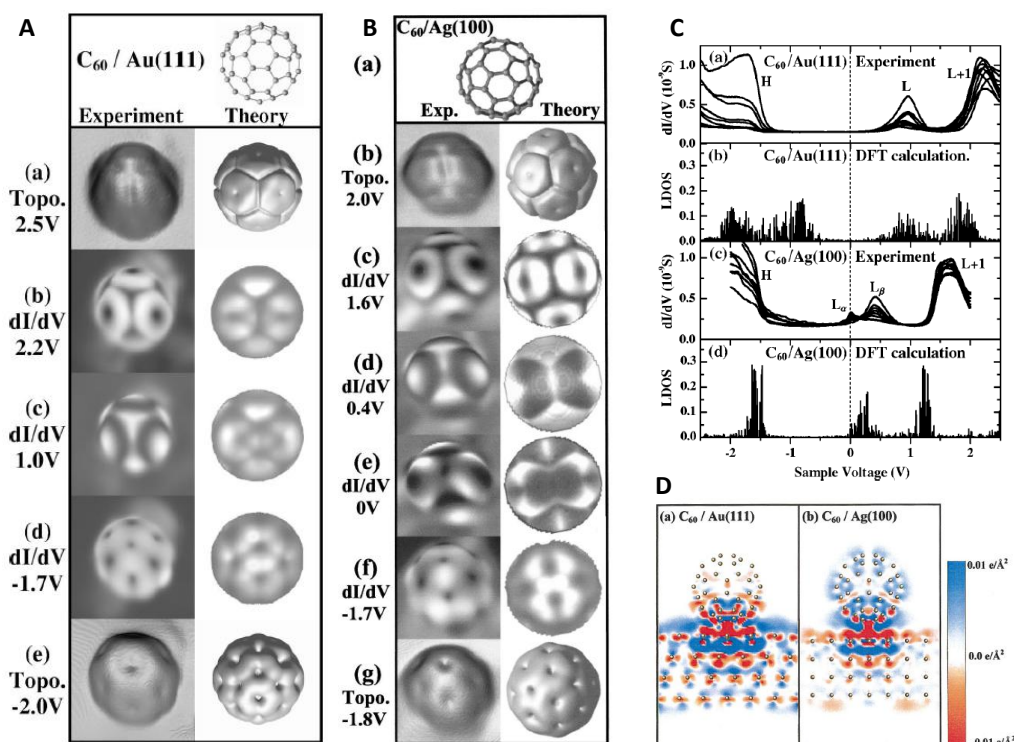


FIGURE 1.7 – A(a et e) : topographies STM expérimentales et simulées (surfaces d'isodensité) pour un $C_{60}/Au(111)$. A(b-d) : cartes STS à trois énergies différentes, identifiées par les auteurs comme étant respectivement la LUMO+1, LUMO et HOMO ($2 \times 2 \text{ nm}^2$). B : idem pour un $C_{60}/Ag(100)$, où la dégénérescence de la LUMO serait levée (d et e) en deux sous-niveaux $LUMO_{\alpha}$ à 0 V et $LUMO_{\beta}$ à 400 mV. C : Comparaison entre spectres dI/dV mesurés (neuf spectres en différents points au-dessus de la molécule, la boucle de rétroaction étant ouverte avec la pointe stabilisée aux points de consigne $V=2 \text{ V}$ et $I=1 \text{ nA}$ avant l'application de la rampe de tension) et simulés pour les deux surfaces : (a,b) pour Au(111) et (c,d) pour Ag(100). D : Coupe dans la distribution de charge calculée pour les deux surfaces. Extraits de [41], 2003 et [28], 2004.

La figure 1.7D(a) montre enfin la distribution de la densité de charge par rapport au système neutre. On voit que le transfert de charge n'est pas une réduction nette de la molécule mais résulte d'une distribution inhomogène d'excès de densité électronique (en bleu) et de déficits (en rouge). Le transfert de charge total est calculé en intégrant la densité de charge dans le demi-espace limité par un plan parallèle à la surface (111), choisi selon un critère relativement arbitraire : il s'agit du plan où la densité de charge intégrée dans les plans parallèles aux (111) s'annule et qui se trouve entre les noyaux d'Au et de C. Il y a en fait deux plans qui répondent à ce critère ; c'est le plus proche des noyaux d'Au qui est choisi, l'autre donnant un transfert de charge net positif. L'intégration donne une charge quasi-nulle de 0.01 électrons sur la mo-

lécule, ce qui est cohérent avec la non-occupation de la LUMO déduite des spectres expérimentaux mais elle est très différente de celle trouvée par PES sur des monocouches (0.8 électrons), où les molécules interagissent (faiblement) entre elles. Nous verrons que cette explication n'est pas satisfaisante sur l'exemple de l'Ag(100). Les auteurs concluent donc à une interaction polarisante mais résultant d'une redistribution de charges nette nulle, c'est-à-dire non ionisante, contrairement au $C_{60}/Ag(100)$ où nous allons voir que l'interaction est à la fois polarisante et ionisante.

La colonne de gauche de la figure 1.7B montre de la même façon les cartes de conductance aux énergies des résonances des spectres expérimentaux de la figure 1.7C(c) et deux images topographiques en courant constant sur le $C_{60}/Ag(100)$. Les HOMO et LUMO+1 ressemblent à celles trouvées sur Au(111). La HOMO se trouve à -1.7 V comme sur Au(111) mais la LUMO+1 est décalée différemment, vers les plus basses énergies, à 1.6 V contre 2.2 V dans le cas de Au(111). On trouve en revanche deux résonances au lieu d'une pour la LUMO (notées L_α , à 0 V, et L_β à 0.4 V), que les auteurs interprètent comme le résultat d'une levée de dégénérescence de cette orbitale en deux sous-niveaux. Les simulations de cartes de LDOS correspondantes sont montrées sur la figure 1.7B, colonne de droite (la LUMO+1 est calculée à 1.2 eV, les $LUMO_\alpha$ et $LUMO_\beta$ à 0 et 0.3 eV respectivement et la HOMO à -1.6 eV). Les auteurs choisissent la $LUMO_\beta$ pour comparer les gaps entre orbitales frontières sur les deux surfaces en estimant que les différences LUMO-LUMO+1 sont plus proches en faisant ce choix. Ils trouvent donc un gap HOMO- $LUMO_\beta$ de 2.1 eV avec cette définition. Le calcul DFT des spectres positionne relativement bien les LUMOs, comme sur Au(111), mais les mêmes problèmes de décalage se posent pour les HOMO et LUMO+1. Comme nous l'avons vu, la DFT seule restitue mal le gap entre états occupé et inoccupé, à cause d'effets de renormalisation de l'énergie des quasiparticules dus à l'interaction électron-électron [36].

La figure 1.7D(b) montre une différence significative par rapport au cas de l'Au(111). L'intégration selon le même principe que sur l'or donne un transfert de charge de 0.15 électron vers la molécule, avec une distribution également inhomogène et la formation d'un dipôle induit à l'interface. Ce transfert de charge entraîne une occupation partielle de la $LUMO_\beta$, pratiquement centrée sur le niveau de Fermi du métal.

Des études similaires ont été menées sur de nombreux substrats conducteurs ou semiconducteurs. Il n'est pas question d'en dresser une revue exhaustive ici. Dans le chapitre 5, nous présenterons des résultats comparés de mesures STS et de calculs DFT tous deux résolus en spin sur des molécules uniques de C_{60} sur un substrat magnétique (Cr(001)). Les questions soulevées par la physique de l'adsorption d'une molécule sur un métal est encore com-

pliquée par le magnétisme du substrat. Nous illustrons maintenant ce cas de façon très schématique.

Couplage à un substrat magnétique Dans le cas d'un métal magnétique, l'élargissement et le décalage des niveaux peuvent dépendre du spin. La figure 1.8 schématise le mécanisme de polarisation de spin de la densité d'états d'une molécule couplée à une surface présentant des sous-bandes de spin inégalement occupées. Cette idéalisation ne tient pas compte d'une éventuelle modification de la densité d'états locale de la surface elle-même : en réalité, l'hybridation fait que l'ensemble molécule-surface forme un nouvel objet dont il faut considérer la structure électronique dans son ensemble. En particulier, le rôle de l'interface prend une importance considérable lorsqu'il s'agit d'injecter un courant polarisé en spin d'une électrode magnétique vers une couche de molécules organiques. A cet égard, la limite de la molécule unique permet de mieux comprendre et maîtriser les aspects fondamentaux de cette question.

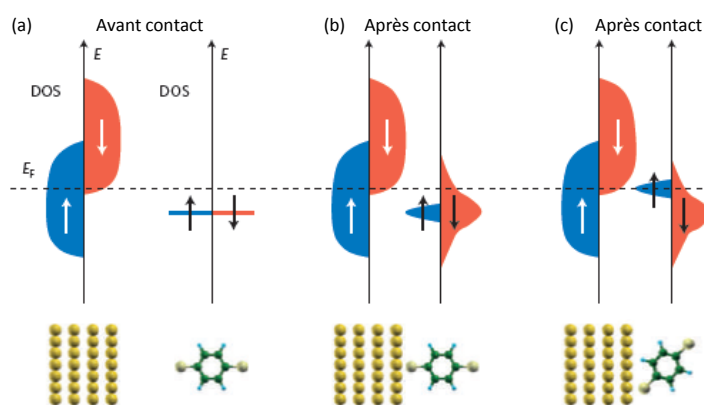


FIGURE 1.8 – (a) : avant contact, à gauche la DOS de la surface magnétique, à droite un seul niveau de la molécule, initialement discret et dégénéré de spin, est représenté. (b) : une fois couplée, l'élargissement et le déplacement des sous-niveaux de la molécule sont susceptibles de dépendre du spin. Extrait de SANVITO [42].

En (a) : avant le contact entre la molécule et le substrat magnétique, la DOS de la molécule, ici schématisée par un niveau occupé juste sous le niveau de Fermi (HOMO), est celle de la molécule isolée dont les niveaux apparaissent comme discrets (dans l'approximation liaison forte). Le couplage à la surface élargit de façon différente les sous-niveaux de spin (b) qui acquièrent ainsi un temps de vie fini, et les décale également de façon spin-dépendante (c). L'élargissement est étroitement lié à la force de l'interaction entre la molécule et le substrat, mais également à la symétrie des états moléculaires (ROCHA *et al.* [43]). Nous avons vu sur l'exemple d'un niveau discret couplé à un continuum d'états dépourvu de structure électronique, représentant un gaz d'électrons métalliques idéal, figure 1.6, que le décalage et l'élargissement peuvent

être reliés aux parties réelle et imaginaire de la self-energy (due au substrat) respectivement. Nous avons dit que cette self-energy dépendait de la matrice de couplage et de la fonction de Green décrivant le substrat. L'information sur la densité d'états du substrat est contenue dans cette matrice de Green : si cette DOS est polarisée en spin, la self-energy dépend elle-même du spin et l'élargissement et la translation des niveaux seront *in fine* spin-dépendants. Nous verrons un exemple d'un tel calcul sur le cas du C_{60} dans le chapitre 4.

1.2.1.2 Electronique de spin organique

Les composants de l'électronique actuelle utilisent essentiellement les semiconducteurs et des oxydes métalliques (CMOS, Complementary Metal Oxide Semiconductor technology), et le stockage de données statique, des "gros" grains d'alliages comportant des métaux 3d. La voie de l'électronique moléculaire consiste à utiliser des molécules organiques (au sens large), pour reproduire les composants de base (transistors, diodes...), avec la promesse d'un saut spectaculaire dans la miniaturisation, d'un moindre coût, d'un meilleur rendement énergétique, de matériaux renouvelables, etc. Par ailleurs, les possibilités de synthèse pratiquement illimitées de nouvelles molécules offrent potentiellement des fonctionnalités inaccessibles avec la technologie CMOS.

L'idée de l'électronique de spin organique est de combiner les atouts de l'électronique de spin et ceux de l'électronique moléculaire en utilisant des molécules organiques comme matériau de base, qui apportent l'avantage crucial d'un long temps de relaxation de spin τ_s . Il existe plusieurs mécanismes de relaxation de la polarisation, dont le couplage spin-orbite, qui augmente en Z^4 avec le numéro atomique Z des éléments utilisés, et l'interaction hyperfine avec le spin nucléaire¹². Les semiconducteurs organiques font donc l'objet d'un intense effort de recherche pour d'éventuelles applications en électronique de spin depuis les travaux pionniers de TSUKAGOSHI *et al.* [44] en 1999 sur des électrodes de cobalt contactées par un nanotube de carbone, qui ont révélé des longueurs de diffusion cohérente de spin de plus de 100 nm. Pour un même matériau, τ_s varie en fonction de la température, de la taille et de la géométrie du système, etc¹³, mais des ordres de grandeur peuvent être donnés : pour les matériaux inorganiques, $\tau_s \approx 10^{-4}$ à 10 ns et pour les matériaux organiques, $\tau_s \approx 10^3$ à 10^8 ns (SZULCZEWSKI *et al.* [46], DEDIU *et al.* [47], 2009). Les molécules organiques en électronique de spin sont actuellement étudiées en couches minces (figure 1.9) ou dans une démarche plus prospective, à l'échelle de la molécule unique (section 1.2.1.3 et chapitre 5). La figure 1.9(b) montre une mesure de magnétorésistance à 2 K atteignant 300 % sur une nanojonction tunnel obtenue par indentation d'une pointe AFM

12. qui est nul dans l'isotope majoritaire du C, ~99% de ^{12}C

13. voir par exemple HAI *et al.* [45], 2010, nanoparticules de MnAs dans une matrice de GaAs, $\tau_s \approx 1 \mu\text{s}$ à 2 K

1.2. Electronique de spin à l'échelle de l'atome ou de la molécule unique

(Atomic Force Microscope) dans une bicouche Alq_3/LSMO ¹⁴ puis dépôt de cobalt (BARRAUD *et al.* [49], 2010). Notons qu'à 120 K, la TMR n'est plus que de 25 % et n'est plus mesurable à 180 K; de même, elle n'est plus que de 150 % à 150 mV et n'est plus détectable à 200 mV (2 K). Ces travaux ont néanmoins soulevé l'importance de la structure électronique à l'interface molécules/électrode dans l'efficacité de l'injection de spin, avec en particulier une polarisation de la première couche de molécules induisant des effets difficiles à contrôler sur la magnétorésistance de la jonction. Une meilleure compréhension des interactions aux interfaces métal/organiques sera un préalable indispensable au choix des matériaux et à une éventuelle mise en oeuvre en géométrie de dispositif.

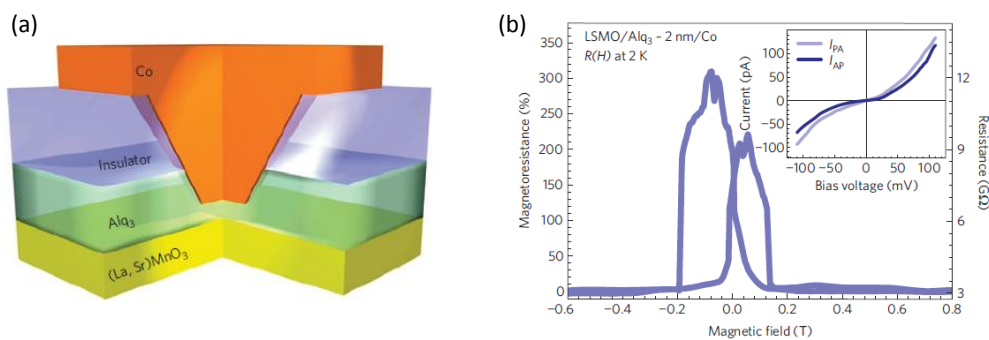


FIGURE 1.9 – (a) : Schéma de la jonction tunnel $\text{Co}/\text{Alq}_3/\text{LSMO}$ fabriquée par nanoindentation avec un AFM. (b) : mesures de TMR à 2 K et -5 mV sur la jonction à 2 nm d'épaisseur d' Alq_3 pour une rampe croissante du champ magnétique appliqué, puis décroissante (le LSMO a le champ coercitif le plus faible). Extrait de [49].

La figure 1.10 montre un second exemple de jonction organique à effet vanne de spin, qui a l'intérêt considérable de présenter des magnétorésistances mesurables à température ambiante et des significatives (>1 %) pour des épaisseurs bien supérieures à celles habituellement utilisées pour obtenir des magnétorésistances détectables sur des jonctions tunnel organiques. Ce sont des molécules de C_{60} en couche "épaisse" qui sont utilisées dans cette étude (GOBBI *et al.* [50], 2011), qui contournent donc les sources de relaxation que sont l'interaction hyperfine par l'absence d'atomes d'hydrogène et la faible interaction spin-orbite par le caractère "tout carbone" de la molécule. La jonction consiste en un "sandwich" d'épaisseur variable de C_{60} entre une électrode de permalloy ($\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$, Py) et une couche ultra fine d'oxyde d'aluminium (AlO_x) sur une couche de cobalt. Les coercitivités différentes des couches magnétiques permettent d'imposer sous un champ extérieur une

14. $\text{tris}[8\text{-hydroxyquinoline}]\text{Al}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Cette molécule a été très utilisée comme barrière tunnel pour la spintronique organique depuis les travaux de XIONG *et al.* [48] (2004) qui ont montré un effet de vanne de spin inverse sur une jonction $\text{Co}/\text{Alq}_3/\text{LSMO}$

configuration parallèle ou antiparallèle, en ne renversant que l'aimantation de la couche de Py (courbes rouge et bleue des figures 1.10(b) et (c)). Ce travail présente deux intérêts majeurs pour une jonction tunnel organique : la TMR reste significative pour des couches 'épaisses' et pour des tensions de plusieurs centaines de mV (figure 1.10(d)).

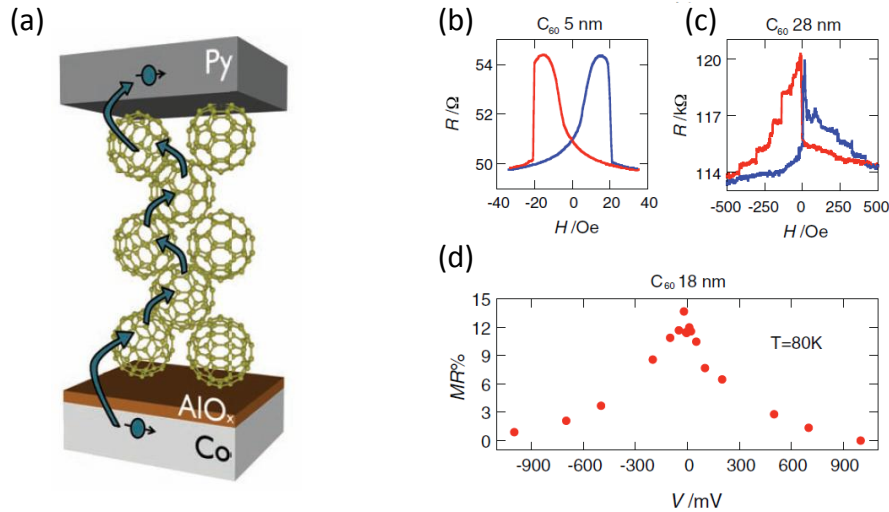


FIGURE 1.10 – (a) : schéma idéalisé de la jonction. Les flèches symbolisent la propagation tunnel saltatoire supposée par les auteurs. (b) : résistance de la jonction en fonction du champ pour une épaisseur $e=5$ nm de C_{60} à température ambiante. La MR correspondante est de 9 %. (c) : pour $e=28$ nm à température ambiante. La MR est encore de 5.5 %. (d) : MR en fonction de la tension à $T=80$ K pour $e=18$ nm. Extrait de [50].

1.2.1.3 Microscopie et spectroscopie à effet tunnel polarisée en spin sur des molécules uniques

Microscopie et spectroscopie à effet tunnel polarisée en spin La microscopie et la spectroscopie à effet tunnel (STM/STS, chapitre 2) permettent d'explorer simultanément les structures électronique et géométrique à l'échelle atomique de molécules uniques. Le STM classique n'est cependant pas sensible au magnétisme des objets étudiés. Il est possible d'acquérir cette sensibilité en utilisant une pointe magnétique, qui joue le rôle d'analyseur par analogie avec la mise en évidence de la polarisation de la lumière dans une configuration polariseur/analyseur. Il s'agit du STM résolu en spin (Spin Polarized Tunnel Microscopy, SPTM) inventé à la fin des années 1980 (chapitre 2) dans le groupe de Roland Wiesendanger à l'Université de Hamburg (WIESENDANGER *et al.* [51], 1990). Les résultats accumulés depuis son invention sont très nombreux. Certains d'entre eux sont détaillés dans un article de revue de 2009 par son inventeur (WIESENDANGER [52]). Cette technique a permis

des avancées majeures dans l'étude du magnétisme des surfaces et des nanostructures, et plus récemment dans l'étude des effets de polarisation de la densité d'états de molécules uniques. Une description plus détaillée de cette technique sera donnée dans le chapitre 2, section 2.3.

Nous présentons ici rapidement les quatre études en SPSTS publiées à ce jour sur des molécules uniques. Ce sont toutes des phthalocyanines (Pc) avec un atome central de Co (CoPc, paramagnétique) ou non substituées (H₂Pc, non-magnétique) sur des domaines d'aimantation opposée (films de Fe/W(110) ou îlots de Co/Cu(111)).

Le premier résultat de SPSTS sur molécule unique est dû à l'équipe de J.-P. Bucher à Strasbourg (IACOVITA *et al.* [53], 2008). Des molécules de CoPc ont été déposées sur des îlots de Co/Cu(111) et imagée en STM avec une pointe magnétique Co/métal présentant une aimantation (idéalement) dans l'axe de la pointe. La figure 1.11(A) montre une image de conductance résolue en spin sur deux îlots d'aimantation opposée. Le "contraste magnétique" résultant de la différence de signal de conductance différentielle dI/dV au-dessus des îlots se retrouve au-dessus du coeur cobalt des phthalocyanines. Les auteurs ne mentionnent pas de contraste magnétique sur le ligand Pc.

En 2010, la même molécule a été étudiée par l'équipe de R. Wiesendanger à Hamburg sur un substrat de ~ 2 monocouches de Fe/W(110), présentant des domaines d'aimantation opposée (BREDE *et al.* [54], 2010). La figure 1.11(B)(a) montre pour les deux canaux de spin les images de conductance à une tension tunnel $U=0.05$ V, réalisées avec une pointe Cr/W (aimantation hors-plan du film de Cr, dans l'axe de la pointe). Le contraste magnétique sur la molécule est cette fois manifeste sur la partie organique de la molécule, *i.e.* sur le ligand Pc. Les auteurs ont réalisé des simulations DFT pour reproduire ce contraste *ab initio*. Ils montrent qu'il est nécessaire d'inclure les forces de van der Waals agissant entre la molécule et le substrat pour y parvenir. Les images 1.11(B)(b) correspondent au résultat de leurs simulations DFT affinées par la prise en compte *ad hoc* de ces forces, qui déforment et rapprochent la molécule du substrat. Ils tiennent également compte du couplage spin-orbite mais les modifications sont mineures par rapport à l'effet des forces de van der Waals.

La figure 1.11(C)(a) et (b) montre des images topographiques de deux molécules de H₂Pc en SPSTS sur des domaines *up* et *down* du Fe/W(110), toujours par l'équipe de Wiesendanger (ATODIRESEI *et al.* [55], 2010). Cette molécule entièrement organique, diamagnétique, (C,N,H) exhibe une polarisation de spin de la LDOS (qui se manifeste ici par ses effets topographiques, cf. chapitre 2), dont les auteurs suggèrent à l'aide de calculs DFT résolus en spin sur des cycles carbonés (5, 6 ou 8 atomes de C) qu'il résulterait d'un couplage

$p_z - d$. Ces calculs suggèrent également que la polarisation de la LDOS peut dépendre de l'énergie et être opposée à celle du substrat, mais les résultats expérimentaux correspondants sur la phthalocyanine ne sont pas montrés dans cette publication. La polarisation de spin est calculée en soustrayant les deux images topographiques (figure 1.11(C)(c)). On voit sur cette figure que sur l'ensemble de la molécule, le signe de la polarisation de spin est opposée à celle du substrat à cette énergie ($U=0.05$ V).

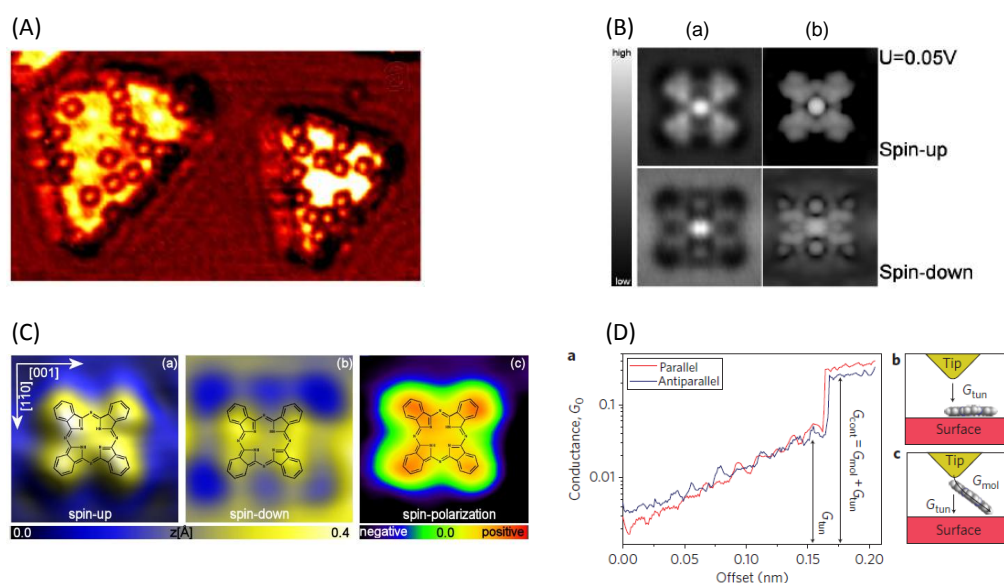


FIGURE 1.11 – (A) : image dI/dV résolue en spin de deux îlots de Co/Cu(111) d'aimantation opposée (hors-plan). Le contraste magnétique est visible sur les îlots et sur les molécules de CoPc [53]. (B)(a) : images SPSTS ($22 \text{ \AA} \times 22 \text{ \AA}$) de molécules de CoPc/1.8 MC de W(110) à 4.6 K. (B)(b) : simulations DFT incluant les forces de van der Waals et le couplage spin-orbite [54]. (C)(a)(b) : images SPSTS à 50 mV ($22 \text{ \AA} \times 22 \text{ \AA}$) de molécules H₂Pc/1.8 ML Fe/W(110) sur deux domaines spin up et spin down. (C)(c) : polarisation de spin déduite des deux images précédentes [55]. (D)a : H₂Pc/Cu(111), transition du régime TMR au régime de contact (GMR) (schémas b et c) [56].

La figure 1.11(D) montre une étude plus récente (SCHMAUS *et al.* [56], 2011) sur des molécules uniques de H₂Pc sur des îlots de Co/Cu(111), utilisant une pointe Co/métal (environ 10 monocouches), par l'équipe de W. Wulfhchel à Karlsruhe. Cette étude s'intéresse principalement au régime de contact, que les auteurs associent à un régime GMR. Le graphe (D)(a) montre la transition du régime TMR au régime de contact (GMR) (voir les schémas (b) et (c)). La conductance moléculaire est examinée en configuration parallèle et antiparallèle et donne une 'GMR' de $61 \pm 9 \%$ à 10 mV.

Le STM polarisé en spin est donc une technique adaptée à l'investigation de la polarisation de la densité d'états locale d'une molécule unique, mais le

lien entre les états moléculaires et les observations expérimentales n'est pas bien éclairci. Les résultats de SPSTS sur le $C_{60}/Cr(001)$ présentés au chapitre 5 constitue la première étude expérimentale de cette question présentant simultanément la résolution en spin *et* en énergie utilisant cette technique.

Très récemment, FU *et al.* [57] (2012) ont utilisé le SPSTM sur des molécules organométalliques (Mn-Phthalocyanine, MnPc) pour mettre en évidence la polarisation de spin totale de résonances Kondo *up* et *down* issues d'un dédoublement de la résonance Kondo simple dû au couplage de la molécule à la surface via un couplage d'échange indirect. Nous introduisons dans la section suivante les aspects fondamentaux de l'effet Kondo, puis nous présenterons succinctement les résultats de FU *et al.* [57] dans la section 1.2.2.3.

1.2.2 Etat de spin local d'un atome unique en régime Kondo

C'est en cherchant à comprendre les propriétés des matériaux *a priori* ordinaires que les physiciens ont débouché sur les questions fondamentales qui gouvernent aujourd'hui l'approche des nanostructures et des nouveaux matériaux. La découverte de la supraconductivité de métaux purs à basse température comme le mercure ou le plomb au début du XX^{ème} siècle en est un exemple. Des questions fondamentales d'apparence simple comme celle de la conductivité d'un métal à basse température, appliquées à des matériaux plus exotiques comme les alliages magnétiques dilués, donnèrent naissance en quelques décennies à une physique particulièrement complexe des fermions et bosons fortement corrélés (*many-body problem*), apparaissant comme un équivalent quantique du problème à N-corps. C'est également le cas de l'étude des supraconducteurs à haute température critique ou des matériaux «à fermions lourds» (alliages de lanthanides ou d'actinides (voir *e.g.* BURDIN [58], 2001)). Cette physique des électrons fortement corrélés s'est également révélée très présente dans l'étude des propriétés de transport dans les nanostructures¹⁵.

Un des exemples relevant de cette physique a été très étudié et en constitue un système modèle; il s'agit de l'effet Kondo - une anomalie dans les propriétés thermodynamiques et de transport à basse température due au couplage entre des électrons de conduction et un moment magnétique local. Une première théorie en a été donnée par Kondo dans les années 60, pour expliquer l'anomalie de résistivité de certains alliages magnétiques dilués (voir la section 1.2.2.1). L'avènement de la physique des nanostructures, notamment grâce à la mise au point des techniques d'exploration en champ proche et de nanofabrication, a permis la découverte de nombreux systèmes Kondo depuis une vingtaine d'années, provoquant une avalanche d'articles théoriques

15. quantum dots, transistors à un électron..., voir par exemple [59–65]

et expérimentaux motivée par la recherche d'une compréhension approfondie de la Physique Kondo au niveau de l'impureté unique. Ce thème est l'objet du premier chapitre expérimental (chapitre 3) qui présente un système Kondo «non conventionnel»¹⁶ dans lequel un atome magnétique est fortement couplé à une nanostructure elle-même magnétique. Dans le contexte de l'électronique de spin, cette situation est intéressante d'un point de vue fondamental et appliqué, et a donné lieu à de nombreuses études (surtout théoriques) sur l'influence d'un champ magnétique extérieur où d'un champ d'échange. C'est cette dernière situation que nous avons explorée.

1.2.2.1 Un zeste de Physique Kondo

La «Physique Kondo» est un très vaste sujet encore largement incompris, en particulier dans les situations hors d'équilibre, très délicates à traiter théoriquement. Ce n'est pas le sujet central de cette thèse, et il n'est pas question ici d'en brosser un tableau exhaustif, ni même partiel, les innombrables travaux théoriques et expérimentaux dépassant largement le cadre et les objectifs de ce manuscrit. Nous nous en tiendrons à un historique rapide et aux idées communément acceptées concernant l'effet Kondo par les physiciens des comportements quantiques de l'état solide. Cette présentation succincte a pour intention de donner une idée de ce qu'est l'effet Kondo et de fixer le contexte dans lequel nous nous sommes placés pour mener les expériences sur l'effet Kondo induit par un adatome magnétique unique - *a priori* un état magnétique local - adsorbé sur une nanostructure magnétique (chapitre 3) dans le but d'apporter un repère expérimental dans une configuration qui pourrait se présenter dans les applications.

Nous commençons par présenter rapidement le modèle d'Anderson, qui est au fondement de la théorie actuelle de l'effet Kondo.

Modèle d'Anderson du moment local Dans les années 50, des évidences expérimentales (mesures de susceptibilité magnétique ajustables par un modèle comportant un terme proportionnel à la concentration en impuretés) avaient déjà montré la subsistance d'un moment de spin d'un atome dans une matrice métallique non-magnétique. On savait par exemple qu'un atome de Fe dans Au restait magnétique, alors qu'il ne l'était plus dans Al (ASHCROFT & MERMIN [66]). P. W. Anderson s'est attelé au problème sur le plan théorique, en choisissant de modéliser de façon simple l'impureté magnétique sur des

16. au même titre que les autres systèmes déjà évoqués ([59–65]), en ce sens que ces études portent sur une impureté unique. L'effet Kondo est un *effet* observé dans des solutions solides d'alliages magnétiques dilués, *i.e.* comportant un grand nombre d'impuretés et étudiées à l'échelle macroscopique. C'est la Physique qui a été développée pour le comprendre qui s'avère universelle dans la situation où un moment magnétique est couplé à un bain d'électrons de conduction. C'est pourquoi la littérature a retenu le terme de «Physique Kondo» pour parler de l'ensemble des théories et effets relatifs aux théories qui ont découlé de l'étude de l'*effet* Kondo.

arguments de physique atomique. Il s'agit du modèle du moment local¹⁷, qu'Anderson appelle lui-même «Anderson model». Nous décrivons rapidement ici ce modèle d'Anderson à une impureté (ANDERSON [67], 1961) qui explique *au niveau du modèle* comment un atome initialement magnétique, isolé dans un réseau métallique non magnétique, peut subsister, en introduisant un terme de répulsion coulombienne «sur-site» interdisant la double occupation de l'orbitale, laissant ainsi un spin local non nul (*i.e.* un moment magnétique local). Le hamiltonien d'Anderson décrit l'état d'une impureté magnétique (une unique orbitale initialement doublement dégénérée d'énergie ε_d) couplée avec une bande d'électrons de conduction (éléments de matrice $V_{\mathbf{k},d}$ entre une onde plane $|\mathbf{k}\rangle$ et l'orbitale $|d\rangle$) :

$$H_A = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} + \varepsilon_d \sum_{\sigma} a_{d\sigma}^\dagger a_{d\sigma} + \sum_{\mathbf{k},\sigma} \left(V_{\mathbf{k}d} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{d\sigma} + h.c. \right) + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} \quad (1.7)$$

où $a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ et $a_{\mathbf{k}\sigma}$ sont les opérateurs création et annihilation d'un électron de spin σ , de vecteur d'onde \mathbf{k} et d'énergie $\varepsilon_{\mathbf{k}}$, et $\sum_{\sigma} a_{d\sigma}^\dagger a_{d\sigma} = n_{d\uparrow} + n_{d\downarrow}$ est la somme des nombres d'occupation de l'orbitale.

L'intérêt d'écrire ce hamiltonien est de faire apparaître le terme de répulsion coulombienne U dont la valeur fixe le régime du système. Lorsque $U = 0$ (cas limite fictif), l'interaction d -continuum fait que l'état discret est simplement élargi en une résonance de Breit-Wigner-Friedel centrée en ε_d [67] de largeur

$$\Delta = \pi \rho(\varepsilon_d) \langle V_{\mathbf{k}d}^2 \rangle \quad (1.8)$$

La figure 1.12 illustre le régime $\Delta/U < \pi$ dans le cas où $\varepsilon_d < E_F$

Nous faisons maintenant un bref historique de l'effet Kondo et une présentation phénoménologique de la vision actuelle de cet effet.

Petit historique de l'effet Kondo Dans les années 1930 ont été découverts des alliages magnétiques dilués (atomes magnétiques dans un métal noble, cobalt dans l'or par exemple) présentant une remontée anormale de la résistivité à basse température¹⁸ (courbe rouge, figure 1.13). Cette anomalie a été beaucoup étudiée expérimentalement, et a été expliquée théoriquement en 1964 par Jun Kondo [69, 70] à la suite notamment des travaux de Friedel et Yosida [71, 72] dans les années 50, ouvrant un champ d'investigations théoriques et expérimentales encore très actif aujourd'hui. Tel quel, le modèle de Kondo prévoit bien le minimum de résistance à une température finie, mais aussi une divergence de la résistivité quand la température tend vers zéro (divergence alors connue sous le nom de *Kondo problem*), reliée par YOSIDA [73]

17. à distinguer des états localisés qu'Anderson a également étudiés dans le cadre des transitions de phase dans les systèmes désordonnés, et qui était un problème d'une autre ampleur, comme il le rappelle dans son article de 1978.

18. Ces systèmes présentent d'autres propriétés anormales. Chaleur spécifique et susceptibilité magnétique de certains alliages magnétiques dilués peuvent dépasser de deux ordres de grandeur celles de métaux ordinaires [58]

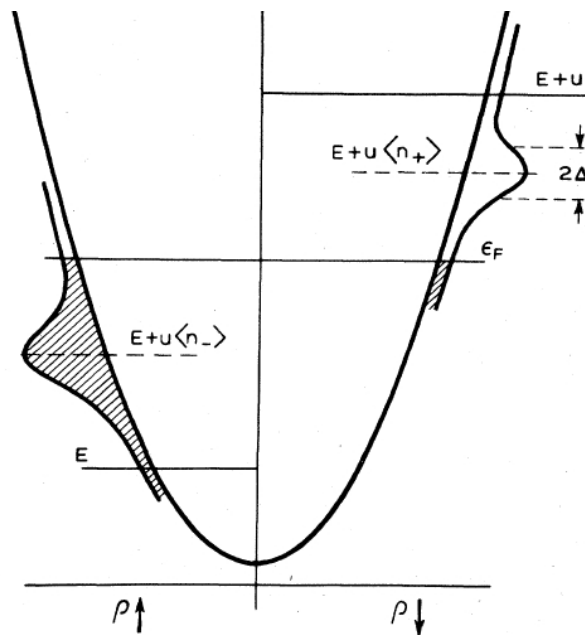


FIGURE 1.12 – Densités d'états dans le «cas magnétique» : il y a séparation de la résonance en deux états virtuels inégalement occupées. Anderson interprète cette solution comme le résultat d'un mélange de l'état local $|d\rangle$ avec les états des électrons libres diffusés par l'impureté : il ne s'agit pas d'états électroniques liés et localisés, mais le résultat est la possible présence d'un moment local sur l'atome en dépit de son environnement non magnétique. Légende et figure extraites de ANDERSON [68], 1978. Dans cet article écrit peu après l'attribution du prix Nobel, Anderson fait des commentaires sur la nature de son «modèle», et sur la modélisation en général, et met longuement en garde expérimentateurs et théoriciens contre une interprétation réellement physique de son modèle.

en 1966 à un état singulet à température nulle pour l'état de spin de l'impureté dans le cas où l'interaction d'échange serait antiferromagnétique. Cette vision du problème a été confirmée par de nombreux articles et persiste encore aujourd'hui. Juste après la publication de la théorie de Kondo, entre 1965 et 1968, Abrikosov¹⁹ et Suhl établissent l'existence d'une résonance dans l'amplitude de diffusion d'un électron par une impureté atomique magnétique (aujourd'hui appelée résonance d'Abrikosov-Suhl (ASR, [74], SUHL [75], ABRIKOSOV [76],[77])). Il règne encore aujourd'hui une certaine confusion entre l'ASR et la résonance Kondo, la première concernant la diffusion résonante des électrons de conduction par l'impureté, la seconde une résonance dans la densité d'états (densité spectrale) de l'impureté. Ce sont deux approches théoriques complémentaires de l'état Kondo.

A la fin des années 60, Anderson²⁰ introduit une méthode de *scaling* (*coarse-*

19. Prix Nobel 2003, "for pioneering contributions to the theory of superconductors and superfluids"

20. Prix Nobel 1977, "for their fundamental theoretical investigations of the electronic structure of magnetic and

grain model) ANDERSON & YUVAL [78], ANDERSON [79], qui résout le problème de la divergence, et Schrieffer montre que le hamiltonien de Kondo est simplement un cas particulier de celui d'Anderson (SCHRIEFFER & WOLFF [80]). En 1974, Wilson²¹ publie une procédure de résolution encore utilisée aujourd'hui dans l'étude des systèmes Kondo, la méthode du groupe de renormalisation numérique (NRG, WILSON [81], 1975), qui confirme l'hypothèse de *scaling* d'Anderson et la vision actuelle des systèmes Kondo, dans laquelle le spin de l'impureté serait écranté par les spins des électrons de conduction du métal hôte non magnétique, formant un état localisé et cohérent (le «nuage Kondo»). C'est cet écrantage antiferromagnétique du spin de l'impureté par les spins des électrons itinérants, survenant sous une température critique dite température Kondo (T_K), qui mène à l'effet Kondo : en-dessous de cette température, les électrons d'énergie proche du niveau de Fermi (cas des électrons de conduction) sont fortement diffusés par l'impureté. L'écrantage - et par suite la diffusion des électrons - étant de plus en plus efficace lorsque la température diminue, une remontée subséquente de la résistivité est bien expliquée. A température nulle, la théorie prévoit la formation d'un véritable état singulet, *i.e.* la disparition du spin de l'impureté. Cette même année 74, Nozières montre que dans le cas du modèle Kondo le plus simple - un spin 1/2 écranté par des électrons provenant d'une unique bande d'énergie - le système est bien décrit par la théorie de Landau du liquide de Fermi (NOZIÈRES [82], 1974). Dans ce cas, les caractéristiques thermodynamiques et de transport électronique sont exprimables comme des fonctions analytiques de T/T_K (HEWSON [83], 1993).

Dans les trente dernières années, un grand nombre de méthodes théoriques plus élaborées ont été publiées pour décrire la physique d'une impureté magnétique dans un bain d'électrons de conduction, menant à des solutions exactes pour le problème à l'équilibre (voir *e.g.* ROSCH *et al.* [85], 2005). L'essentiel du problème reste ouvert pour la situation hors d'équilibre, par exemple lorsqu'un courant fini circule *via* l'impureté (PLIHAL & GADZUK [86], 2001).

Le vocable d'effet Kondo fait aujourd'hui référence au comportement analogue de systèmes comportant une ou plusieurs impuretés isolées de spin non nul en interaction antiferromagnétique avec une ou plusieurs bandes d'électrons de conduction. Tous les systèmes Kondo se caractérisent par des propriétés anormales en-dessous d'une température critique, en particulier leur conductivité par laquelle la *Physique Kondo* a été introduite. Dans les systèmes Kondo étudiés au voisinage d'une impureté magnétique locale, c'est une signature spectroscopique au niveau de Fermi qui est observée ; c'est le cas de la conductance différentielle dI/dV de la jonction tunnel en STS (chapitre 3).

disordered systems"

21. Prix Nobel 1982, "for his theory for critical phenomena in connection with phase transitions"

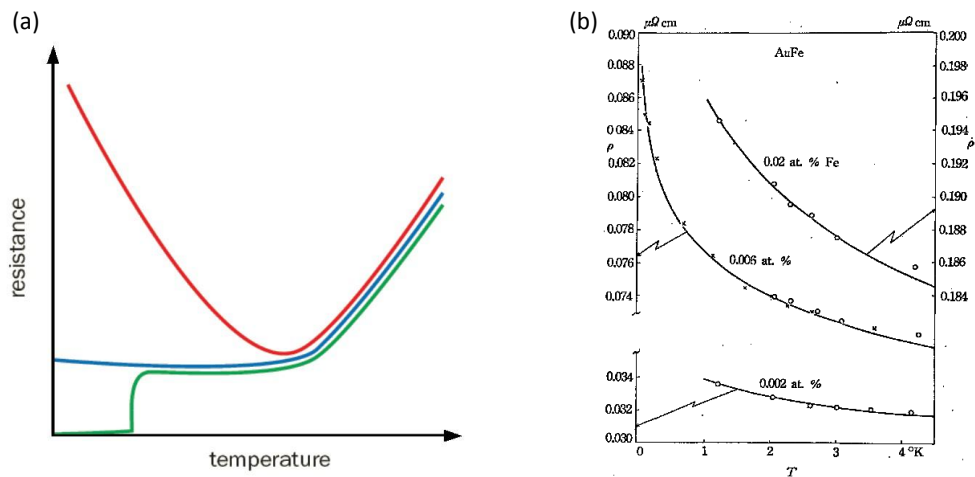


FIGURE 1.13 – (a) : variation qualitative de la résistivité d'un métal avec la température. Métal normal (bleu), métal supraconducteur (vert), alliage magnétique dilué (rouge) (extrait de [84]). (b) : ajustement par Kondo de points expérimentaux de mesure de résistivité d'un alliage Fe dans Au en fonction de la température pour trois concentrations en Fe. Figure extraite de KONDO [69].

Nous résumons ici le mécanisme d'apparition de la résonance Kondo dans la LDOS du système dans le cadre du modèle d'Anderson à une impureté, représentée par une orbitale isolée dans un réseau non magnétique, initialement doublement dégénérée dont l'occupation est contrôlée par la répulsion coulombienne, en interaction avec une bande d'électrons de conduction.

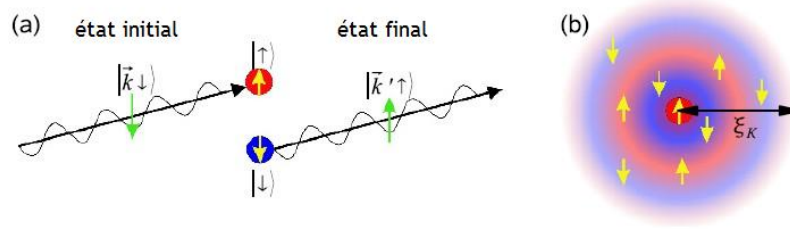


FIGURE 1.14 – (a) : En-dessous de la température Kondo, les électrons de conduction du métal-hôte peuvent interagir avec le spin de l'impureté, passant d'un état initial $|\vec{k}, \downarrow\rangle$ à un état final $|\vec{k}', \uparrow\rangle$ par un mécanisme de spin-flip au cours duquel le spin de l'impureté et celui de l'électron incident sont échangés [voir la figure 1.15(b)]. (b) : L'effet de l'interaction Kondo est la formation d'un état électronique dont l'état fondamental est un singulet, vu par les autres électrons comme un potentiel diffuseur. Le moment magnétique de l'atome est alors écranté antiferromagnétiquement, sur une longueur ξ_K (longueur de cohérence du nuage Kondo), de l'ordre de $\frac{\hbar v_F}{k_B T_K}$ où v_F est la vitesse des électrons du métal-hôte au niveau de Fermi. Pour une vitesse typique v_F de 10^6 m/s et une température Kondo de 100 K, la longueur de cohérence du nuage Kondo serait de l'ordre de 10 nm [87]. Cette question est encore débattue [88, 89].

Le niveau à un électron non apparié, initialement discret dans l'atome isolé, est élargi par le couplage au continuum d'états du substrat métallique en une lorentzienne de largeur $\Delta = \rho_0 |V|^2$ où ρ_0 est la densité d'états du substrat et V l'élément de matrice d'hybridation correspondant au couplage au continuum. Ce niveau à un électron est centré en une énergie située à $\varepsilon_F < 0$ sous le niveau de Fermi du métal. Un électron supplémentaire dans l'orbitale s'apparie avec une énergie de répulsion coulombienne U , correspondant à un état au-dessus du niveau de Fermi du métal [figure 1.15(a)]. L'échange de spin entre électron de conduction et impureté évoqué dans la figure 1.14 peut en fait se faire selon deux mécanismes distincts [figure 1.15(b)] : un électron du métal peut passer temporairement dans l'orbitale d (cet état virtuel est autorisé par le principe de Heisenberg si le processus dure au plus $\hbar/|U + \varepsilon_F|$, de l'ordre de la femtoseconde), et permettre à un électron de spin opposé de retourner dans le métal (processus 1) ou à l'inverse l'électron non apparié de l'impureté peut quitter l'orbitale pendant une durée d'au plus $\hbar/|\varepsilon_F|$ et un électron de spin opposé du métal vient le remplacer (processus 2). C'est le très grand nombre simultané de ces processus d'échange de spins qui entraîne l'apparition d'un pic étroit près du niveau de Fermi dans la densité d'états locale du système, au voisinage de l'impureté [figure 1.16] lorsque la température est suffisamment basse pour que le couplage Kondo J_K soit beaucoup plus élevé que les autres énergies $\varepsilon(\vec{k})$ du système ($T \ll T_K$).

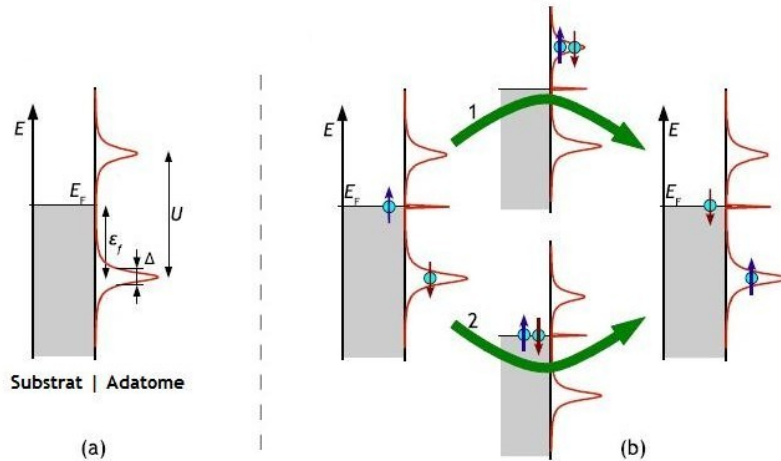


FIGURE 1.15 – (a) : Représentation schématique des densités d'états du substrat et de l'impureté magnétique isolée. (b) : Deux mécanismes d'échange de spins sont possibles : le processus 1 correspond au transfert d'un électron vers l'impureté aboutissant à un état final où les deux spins sont inversés ; le processus 2 correspond au transfert d'un électron de l'impureté vers le métal hôte puis au retour d'un électron après inversion des spins. Les états intermédiaires sont des états virtuels dont la durée de vie est de l'ordre de 10^{-15} s. Extrait de TERNES et al. [90]

Au voisinage et au-dessus de la température ambiante, la principale contribution à la résistivité des métaux purs est due à la diffusion des électrons de conduction par les phonons. La résistivité diminue donc avec le gel des vibrations du réseau cristallin, lorsque la température diminue²², jusqu'à atteindre une valeur minimale et constante en-dessous d'une température de l'ordre de 10 K [84]. Dans le régime de basse température, ce sont les défauts cristallins qui gouvernent la résistivité. Nous avons déjà évoqué la théorie de diffusion résonante des électrons de conduction dans le potentiel effectif local dû au singulet Kondo au voisinage des impuretés magnétiques. Nous complétons de façon un peu plus quantitative la vision admise du modèle de Kondo.

Le modèle phénoménologique de Kondo (dérivé du modèle $s-d$, introduit par Vonsovsky en 1946) prend explicitement en compte dans le hamiltonien du gaz d'électrons un terme d'interaction d'échange J_K entre le spin de l'impureté (spin 1/2 dont il postule l'existence dans l'environnement métallique, suivant l'idée d'Anderson) et les spins des électrons du gaz. Nous rappelons ici, pour illustrer les grandeurs importantes, le hamiltonien initial de Kondo, qui modélise l'interaction entre le spin \vec{S} de l'impureté et la bande d'électrons d'énergies $\epsilon_{\mathbf{k}}$:

22. On observe expérimentalement une loi linéaire en T dans le régime de haute température et une loi en T^5 en régime de basse température, qu'on retrouve dans une théorie de collisions électrons-phonons [91]

$$H_K = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger a_{\mathbf{k}\sigma} + J_K \vec{s}_0 \cdot \vec{S} \quad (1.9)$$

Le premier terme donne l'énergie des électrons libres dans le réseau métallique, où apparaissent les opérateurs création et annihilation d'un électron dans l'état de spin σ , de vecteur d'onde \mathbf{k} et d'énergie $\varepsilon_{\mathbf{k}}$. Le second terme est l'énergie d'interaction Kondo, où la densité locale de spin électronique \vec{s}_0 est couplée antiferromagnétiquement ($J_K < 0$) au spin de l'impureté. Dans ce modèle, la température Kondo est reliée à la densité d'états au niveau de Fermi $\rho_0(\varepsilon_F)$ par la relation

$$T_K \propto \exp \left[-\frac{1}{\rho_0(\varepsilon_F) J_K} \right] \quad (1.10)$$

L'apport de Kondo est d'avoir poussé le calcul en perturbation au-delà du deuxième ordre, et d'avoir mis en évidence une dépendance de la résistivité de l'alliage linéaire en n_i (concentration des impuretés) et logarithmique en T avec un préfacteur négatif pour une interaction d'échange antiferromagnétique [92]. Ce terme croissant quand T diminue (pour $T > T_K$)

$$\rho(T) \propto \left[\ln \frac{T}{T_K} \right]^{-2}$$

fournit bien un minimum à température finie en conjonction avec le terme décroissant dû aux phonons, mais diverge quand T tend vers T_K . De fait, le calcul de Kondo ne s'est avéré valable que dans le régime $T \gg T_K$ [83]. La figure 1.16 montre la densité spectrale calculée pour une orbitale d ou f dans le cadre du modèle d'Anderson dans lequel une forte répulsion coulombienne U entre deux électrons est une condition nécessaire à l'apparition d'une résonance Kondo (MADHAVAN *et al.* [93], 2001).

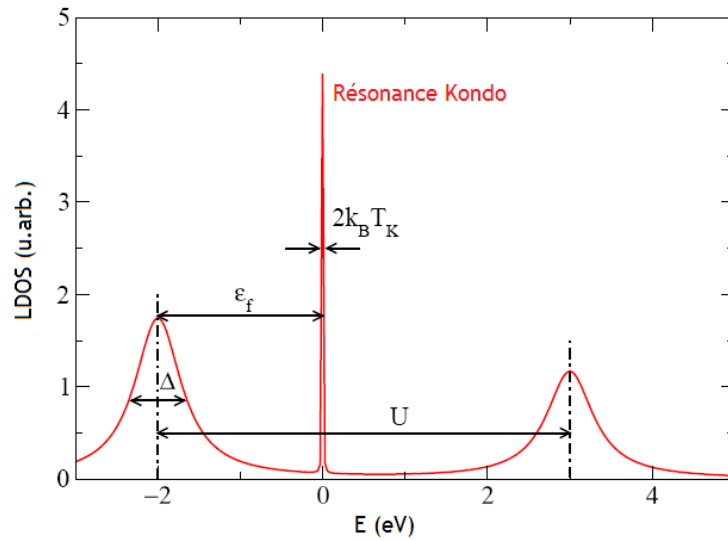


FIGURE 1.16 – Simulation de la densité d'états de l'impureté, [87] d'après [94]. La demi-largeur à mi-hauteur vaut $k_B T_K \equiv \Gamma$. Les paramètres utilisés pour le calcul sont $\varepsilon_F = -2$ eV, $U = 5$ eV, $\Delta = 0.34$ eV.

1.2.2.2 Observation de la résonance Kondo en spectroscopie tunnel

Jusqu'aux années 90, les observations expérimentales de l'effet Kondo se limitaient à des mesures moyennées sur un ensemble d'impuretés, loin de la résolution atomique. L'invention du STM et les progrès de l'électronique de détection ont permis l'étude de l'effet Kondo induit par un unique atome magnétique adsorbé sur la surface d'un métal (adatome). Les premières observations de l'effet Kondo dans cette configuration sont dues à MADHAVAN *et al.* [95] sur le système Co/Au(111) et LI *et al.* [96] sur le système Ce/Ag(111) en 1998. Quelques années auparavant, Crommie *et al.* (1993), Wiesendanger *et al.* et Yazdani *et al.* (1997) avaient étudié en STS des atomes magnétiques sur des surfaces de platine, tungstène et niobium, sans pouvoir détecter d'effet Kondo à cause de la température Kondo trop basse de ces systèmes (références dans [95]).

Plusieurs systèmes similaires ont été étudiés sur un plan expérimental et théorique en variant la nature des adatoms et du substrat. Les publications sont assez nombreuses, notamment au cours des dix dernières années (voir par exemple [90, 93, 95–101]). De nombreuses questions restent ouvertes et en particulier l'interprétation quantitative des spectres reste difficile. Un exemple de spectre mesuré en STS au-dessus d'un atome de Co/Au(111) est montré sur la figure 1.18. Ce spectre a été ajusté avec une résonance Fano simple, que nous introduisons rapidement ici.

Résonance Fano La résonance Fano est une signature spectroscopique qui apparaît dans de nombreux problèmes physiques où un ou plusieurs niveaux d'énergie discrets sont en interaction avec un continuum d'états. Ce problème fut originellement étudié par Ugo Fano dans un article de 1935 [25] dans le contexte de la spectroscopie d'absorption optique en Physique atomique, puis repris par son auteur en 1961 en utilisant le formalisme de la fonction de Green. C'est l'interférence entre les chemins menant d'un état de base, soit au continuum, soit aux niveaux discrets, qui génère la résonance [87].

La signature que l'on observe en STS sur un adatome générant une résonance Kondo sur un métal non magnétique est une résonance Fano²³ [93, 95]. L'interprétation en est donnée dans la figure 1.17 : la résonance Kondo est considérée comme un niveau discret couplé au continuum du métal-hôte, et les ondes électroniques en provenance de la pointe peuvent prendre deux chemins vers le bain d'électrons du substrat métallique, soit en passant par l'état Kondo, soit en passant directement au continuum du métal. La probabilité de ces chemins est différente, et leur rapport détermine la forme de la résonance Fano, donnée par le paramètre dit "de Fano"

$$q = \frac{1}{2\pi\rho_0 V} \frac{t_2}{t_1} \propto \frac{\text{probabilité de passer par la résonance Kondo}}{\text{probabilité de passer directement au continuum}} \quad (1.11)$$

où t_1 et t_2 sont les couplages pointe-substrat et pointe-impureté respectivement (proportionnels à la probabilité des chemins 1 et 2 de la figure 1.17) et ρ_0 est la densité d'états du quasi-continuum, considérée comme constante.

Le profil spectral résultant de l'interférence d'un seul niveau discret E_e avec un continuum s'écrit

$$G(E) \propto \frac{\left(q + \frac{E-E_e}{\Gamma}\right)^2}{1 + \left(\frac{E-E_e}{\Gamma}\right)^2} \quad (1.12)$$

où Γ est la largeur totale de la résonance. La limite $q = 0$ correspond à une antirésonance (antirésonance lorentzienne) et la limite $q \rightarrow \infty$ à une résonance de Breit-Wigner (résonance lorentzienne). Les valeurs de l'ordre de l'unité donnent des profils typiques dont un exemple est montré sur un ajustement d'une résonance spectroscopique expérimentale, figure 1.18.

Formulation de Dolcher-Grosso-Parravicini La formulation de Grosso du calcul de la résonance Fano est une méthode qui permet d'obtenir facilement la fonction de Green [102] du système. Elle est fondée sur la tridiagonalisation du hamiltonien par la méthode de récursion puis sur la réduction

23. El-Batanouny est le premier à l'avoir suggéré en observant les spectres expérimentaux de MADHAVAN *et al.* [95]

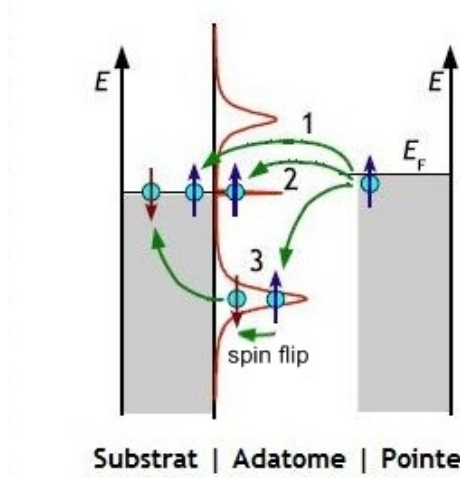


FIGURE 1.17 – Les électrons de la pointe peuvent tunneler directement dans le continuum du métal (chemin 1) ou via la résonance Kondo (chemin 2). Ces deux chemins conservent le spin et de leur interférence résulte une résonance Fano. Un troisième chemin est possible, via le niveau à un électron de l'impureté, avec inversion de spin (chemin 3). Ce dernier chemin n'interfère pas avec les deux premiers car l'état de spin final est différent [87] d'après [86].

de la base d'écriture du hamiltonien par la méthode de renormalisation (références dans DOLCHER *et al.* [103]).

Le hamiltonien décrivant l'interaction d'un état $|\Phi_e\rangle$ d'énergie E_e avec le nombre N d'états $|\Phi_i\rangle$ du quasicontinuum, d'énergies E_i s'écrit :

$$H = E_e |\Phi_e\rangle \langle \Phi_e| + \sum_{i=1}^N E_i |\Phi_i\rangle \langle \Phi_i| + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N [V_{ei} |\Phi_e\rangle \langle \Phi_i| + h.c.] \quad (1.13)$$

La méthode menant à l'expression analytique de la résonance Fano dans le cas d'un état discret en interaction avec le quasi-continuum (équation 1.12) est donnée dans l'annexe 1.3. On trouve finalement pour le profil spectroscopique, avec les notations introduites en annexe, l'expression :

$$n(E) \propto \frac{|T_0|^2 (q + \varepsilon)^2}{\Delta (1 + \varepsilon^2)} \quad (1.14)$$

où l'on a posé

$$\Gamma = \frac{2\pi|V|^2}{\Delta} = 2\pi|V|^2 \rho_0 = 2k_B T_K \quad (1.15)$$

$$\varepsilon = \frac{E - E_e}{k_B T_K} \quad (1.16)$$

$$q = \frac{\Delta T_e}{\pi V T_0} \quad (1.17)$$

En pratique, la densité d'états $\rho_0 = 1/\Delta$ du continuum et la probabilité de transition T_0 sont supposées constantes et l'équation suivante est utilisée pour l'ajustement, faisant apparaître explicitement la température Kondo :

$$n(E) \propto \frac{\left(q + \frac{E-E_e}{k_B T_k}\right)^2}{1 + \left(\frac{E-E_e}{k_B T_k}\right)^2} \quad (1.18)$$

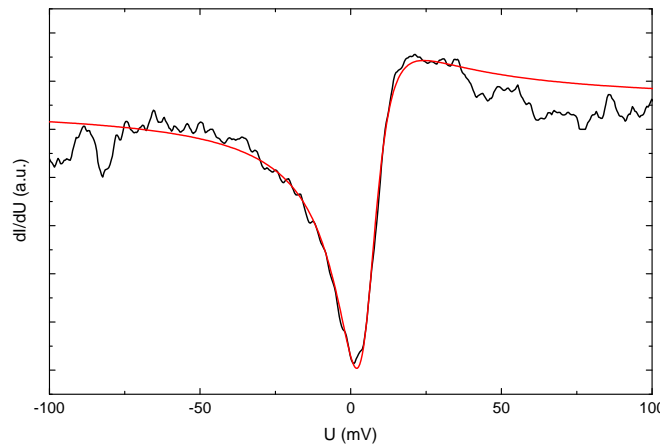


FIGURE 1.18 – Spectre tunnel (lissé) mesuré au-dessus d'un adatome de cobalt sur Au(111) et ajusté par une résonance Fano (équation 1.18) avec $q=0.41$. La largeur Γ de la résonance donne une température Kondo de $T_K \approx 90$ K, proche de la valeur connue (75 ± 6 K) pour un Co/Au(111) [93].

1.2.2.3 Effet Kondo en présence de ferromagnétisme

La question des effets d'un "environnement magnétique" (champ magnétique extérieur, courant polarisé en spin, champ d'échange...) sur la résonance Kondo et des conséquences sur les propriétés de transport fait l'objet d'un intense effort de recherche théorique et expérimentale (voir par exemple [104–115]). Parmi les systèmes étudiés, on peut citer le cas des alliages magnétiques dilués sous champ extérieur, des quantum dots (QD), transistors et jonctions brisées couplés à des électrodes ferromagnétiques [105, 107, 111, 114, 116]. D'une façon générale, l'application d'un champ magnétique extérieur suffisamment fort est supposée lever la dégénérescence du niveau doublement dégénéré de l'impureté, ce qui conduit à un dédoublement de la résonance Kondo, comme cela a été suggéré théoriquement dans le cadre du modèle d'impureté d'Anderson par MEIR *et al.* [117] en 1993. Dans le cas d'un quantum dot couplé à des électrodes ferromagnétiques, des articles théoriques ont

d'abord "montré" que l'effet Kondo devait subsister [116, 118], puis d'autres ont "montré" que la levée de dégénérescence de spin du niveau de l'impureté devait plutôt mener à sa disparition, un champ appliqué pouvant le rétablir [107, 108].

La première démonstration expérimentale du dédoublement de la résonance Kondo sur un QD couplé à des électrodes ferromagnétiques a été faite par PASUPATHY *et al.* [111] en 2004 sur des jonctions Ni/C₆₀/Ni. Le C₆₀ n'est pas une impureté magnétique et la question du régime de couplage se pose : il s'agit de se placer dans un régime tel qu'un unique électron surnuméraire reste sur la molécule tout en étant suffisamment couplée aux électrodes pour observer une signature Kondo dans le spectre de conductance. Cette équipe a donc commencé par reproduire des mesures sur des jonctions brisées par électromigration pontées par un C₆₀ (Au/C₆₀/Au, YU & NATELSON [119], 2004). Sur 100 jonctions testées, 20 ont montré un pic attribué à une signature Kondo, et ce pic se dédoublait lorsque la jonction était soumise à un champ magnétique extérieur de 10 T (figure 1.19(a)). Certaines des autres jonctions montraient un régime typique d'un blocage de Coulomb, qui est *a priori* la situation recherchée pour rendre magnétique la molécule mais n'est pas compatible avec l'observation d'un effet Kondo.

La figure 1.19(b) montre le dispositif d'électrodes de nickel où sont déposées les molécules et deux exemples de spectres sur deux échantillons différents dans les configurations parallèle (P) et antiparallèle (AP) des aimantations des électrodes de Ni. Un tel comportement n'a été observé que sur une trentaine de jonctions sur les 1200 testées. Par ailleurs, des comportements différents ont été observés sur ces jonctions lorsqu'une rampe d'intensité du champ était appliquée dans un sens ou dans l'autre (figure 1.19(c,e et d,f)). Les auteurs concluent de ces observations que le «transport par effet tunnel assisté par l'effet Kondo» («Kondo-assisted tunneling») peut être supprimé par le ferromagnétisme des électrodes, mais que des corrélations Kondo sont toujours présentes dans les électrodes, et qu'en particulier la limite de couplage fort de l'effet Kondo peut être observée dans certaines situations, sans préciser lesquelles. La valeur du champ responsable de la valeur du dédoublement est trop faible pour être attribuée au champ dipolaire des électrodes (estimé ici à 0.6 T). Dans le cadre d'un effet Zeeman dû au champ moléculaire au contact du Ni, les auteurs déduisent un champ de 70 T, en accord avec les prédictions de [107, 108, 116].

L'intérêt du STM est de permettre un meilleur contrôle de la géométrie de la jonction. Dans notre système, l'impureté est un atome magnétique dans son état fondamental isolé (atome de cobalt), fortement couplée à une électrode magnétique (îlot monocouche de Fe/Au(111)), et faiblement couplée à une électrode non magnétique (la pointe du STM). La maîtrise de la crois-

sance couche par couche de ces îlots ferromagnétiques justifie le choix de ce substrat et permet d'envisager à terme une étude complète de la résonance Kondo d'un cobalt sur une monocouche de fer vers plusieurs couches, en tendant vers la limite d'un adatome de cobalt sur un cristal de fer. Cette étude sera présentée dans le chapitre 3.

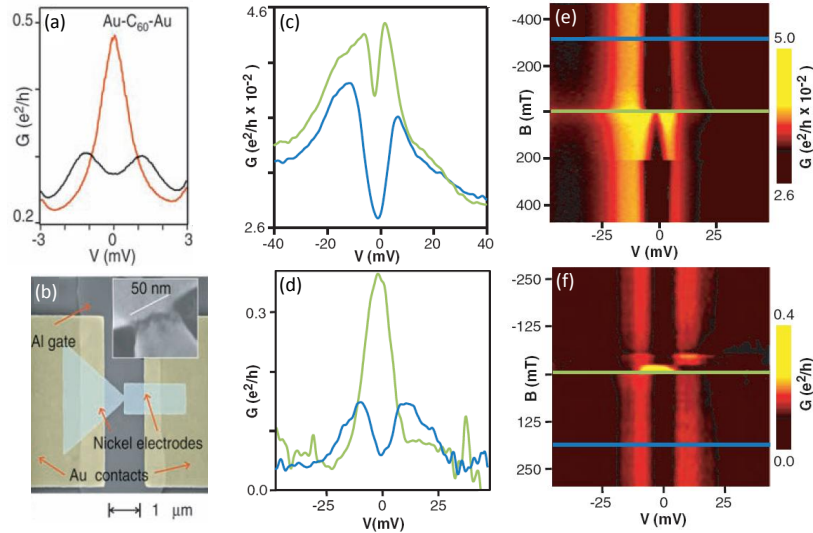


FIGURE 1.19 – (a) : dédoublement du pic Kondo d'une jonction $\text{Au}/\text{C}_{60}/\text{Au}$ sous $B=10$ T. (b) : image au microscope électronique à balayage (MEB) de la jonction $\text{Ni}/\text{C}_{60}/\text{Ni}$. La forme des électrodes a été choisie de façon à leur conférer des champs de retournement différents pour pouvoir atteindre les configurations P (courbes en bleu) et AP (vert). En insert, une image MEB de la jonction. (c) : exemple de spectres $G(V)$ sur un premier échantillon en configuration P et AP, extraits de (e) où la rampe de champ est croissante. (d) : second exemple de jonction, spectres extraits de (f) où la rampe de champ est décroissante. Les auteurs ne précisent pas si ces différences sont dues au sens de variation du champ ou au fait qu'il s'agit d'échantillons différents. Extrait de PASUPATHY et al. [111].

Une étude très récente fait également état d'un dédoublement de la résonance Kondo (FU *et al.* [57], 2012) sur des molécules uniques. Des mesures de spectroscopie tunnel moyennées et résolues en spin ont été faites sur des molécules de MnPc adsorbées sur des îlots de Pb de 1 à 3 MC sur un film de Fe/W(110), dont l'intérêt en SPSTM a déjà été montré dans la section 1.2.1.3. Il s'agit des premières mesures de spectroscopie tunnel polarisée en spin d'une résonance Kondo. Les figures 1.20(a) et (b) montrent un schéma du système MnPc/Pb/Fe/W(110) et une image STM des deux orientations possibles de MnPc. Les spectres tunnel 1.20(c) montrent la résonance Kondo dédoublee mettant en évidence le couplage du spin moléculaire avec le substrat magnétique. Un ajustement (courbes rouges) par deux résonances Fano identiques (Γ , q) mais relatives à deux niveaux discrets différents a été effectué et donne une largeur de résonance $\Gamma = 8$ meV (soit $T_K=92$ K) et une séparation en énergie de $\Delta E=16.6$ meV (soit un champ magnétique effectif de 72 T en supposant

$\Delta E = 2g\mu_B B$ et $g = 2$). La seconde orientation donne des valeurs légèrement différentes ($\Gamma=9.3$ meV et $\Delta E=13$ meV). Les auteurs invoquent un couplage d'échange (la valeur importante du dédoublement ΔE écartant l'hypothèse du champ dipolaire) direct, ou indirect via les électrons de conduction du Pb (interaction RKKY, Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida).

Le couplage direct étant exclu à cause de l'épaisseur de l'îlot de Pb (3 MC), ils concluent à un couplage RKKY (antiferromagnétique), dont ils comparent la valeur à l'intensité du champ d'échange direct (du même ordre de grandeur) à la surface du Fe que nous avons extrait de nos données ([120], présentées au chapitre 3). Cette interaction est beaucoup plus importante que le couplage RKKY entre spins moléculaires de Fe(II)Pc/Au(111) (TSUKAHARA *et al.* [121], 2011) ou entre atomes de Co/Pt(111) (MEIER *et al.* [122], 2008), 'médié' par des états de surface et inférieur à 1 meV. Les auteurs justifient cet écart par la formation d'ondes stationnaires polarisées en spin dans la direction normale à la surface des îlots, résultant du confinement des électrons dans les îlots et de leur diffusion à l'interface magnétique (voir plus loin les mesures STS résolues en spin) et par le fait que les électrons responsables du couplage indirect sont des électrons du volume de Pb dont la densité d'états est plus importante que dans le cas des états de surface responsables de l'interaction indirecte 'conventionnelle' et portent par conséquent une interaction plus forte.

Le principe du dédoublement de la résonance Kondo induit par le couplage RKKY est schématisé sur la figure 1.20(d). A gauche, les DOS *up* (majoritaire, en vert) et *down* (minoritaire, en rouge) du substrat magnétique sont représentées. Le niveau E_d représente une orbitale de la molécule dégénérée de spin avant le couplage. Les flèches épaisse (verte) et mince (rouge) représentent l'interaction dépendant du spin, plus forte avec la bande majoritaire. A droite, après le couplage, la dégénérescence de spin du niveau E_d est levée : le niveau fondamental (en vert) et le niveau excité (pointillés rouges) sont séparés d'une énergie $E_{ex} = \Delta E/2$. La situation est similaire à l'application d'un champ magnétique externe à un système constitué d'un spin localisé sur un substrat non magnétique, symbolisé par une DOS non polarisée (bande en bleu). Des électrons virtuels (rouges) sont échangés par effet tunnel dans le processus Kondo, schématisé par les flèches bleues et rouges (pour les deux canaux de spin) connectant les niveaux issus de E_d et les deux résonances Kondo dans le substrat situés à $\pm E_{ex}$ de part et d'autre du niveau de Fermi. Ces résonances sont totalement polarisées en spin si le processus de diffusion et retournement de spin est élastique. La STS polarisée en spin permet une investigation expérimentale de cette polarisation.

La figure 1.21(a) montre deux cartes de conductance mesurées avec une pointe Fe/W, pour deux valeurs de champ extérieur (0 et 20 mT). Les molécules ne sont pas visibles sur cette image. Les îlots de Pb sont entourés par la couche de mouillage d'une MC de Pb/Fe/W(110). On voit que l'aimanta-

1.2. Electronique de spin à l'échelle de l'atome ou de la molécule unique

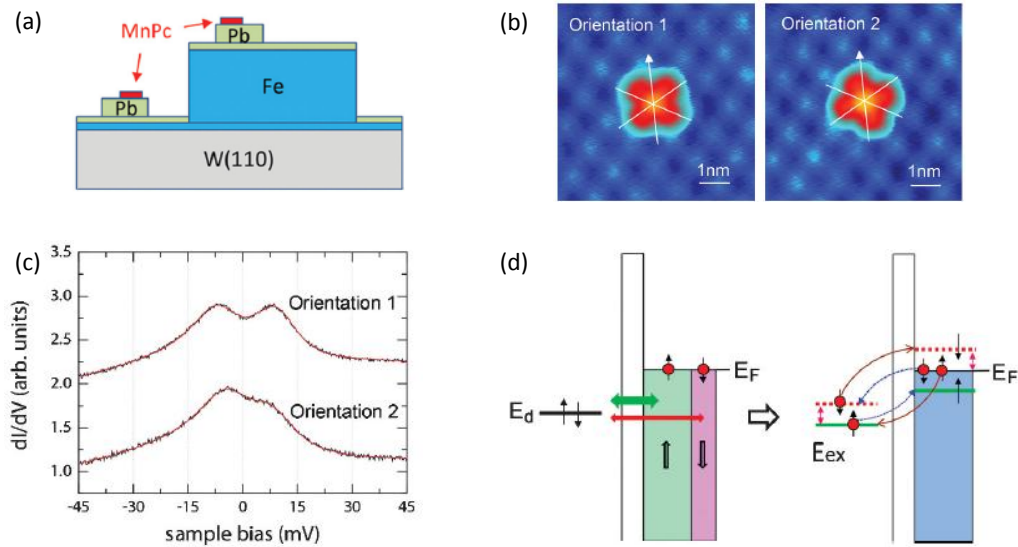


FIGURE 1.20 – Mesure du dédoublement de la résonance Kondo. (a) : un film de Fe puis de Pb sont déposés sur l'échantillon de W(110). Le film de Fe forme un plan (110) et s'empile parfois en couches épaisses (~ 10 nm), le Pb formant quant à lui des îlots (2 MC) sur la couche de mouillage uniforme. Le film de Pb s'oriente comme une surface (111) et forme un moiré avec l'empilement du Fe sous-jacent, visible également sur les îlots de Pb. (b) : surface d'un îlot de Pb montrant les deux orientations possibles des molécules de MnPc dues au moiré. Les traits blancs montrent les trois directions cristallographiques du Pb(111) et la flèche la direction [001] du Fe. (c) : Spectres tunnel obtenus avec une pointe en W sur les molécules de MnPc pour les deux orientations (boucle ouverte à -100 mV et 0.5 nA). (d) : Schéma simplifié du mécanisme de dédoublement de la résonance Kondo induit par le couplage d'échange (voir le texte). Extrait de FU et al. [57].

tion alternant entre domaines de Fe est détectée à travers la monocouche de Pb, et dans une moindre mesure sur les îlots de Pb. A 20 mT, l'aimantation de la pointe se retourne. La figure 1.21(b) montre des spectres mesurés au-dessus d'une molécule dans l'orientation 2 pour les deux valeurs du champ. Comme ces résonances sont parfaitement séparées dans les configurations 'parallèle' et 'antiparallèle' et centrées de part et d'autre du niveau de Fermi comme en 1.20(c), les auteurs interprètent ces signatures comme deux résonances Kondo séparées par le couplage, totalement polarisées en spin, la résonance occupée étant de caractère minoritaire si la DOS de la pointe Fe/W est dominée par les états de spin majoritaire comme le suggère la référence [123], auquel cas le couplage RKKY MnPc-Fe serait antiferromagnétique.

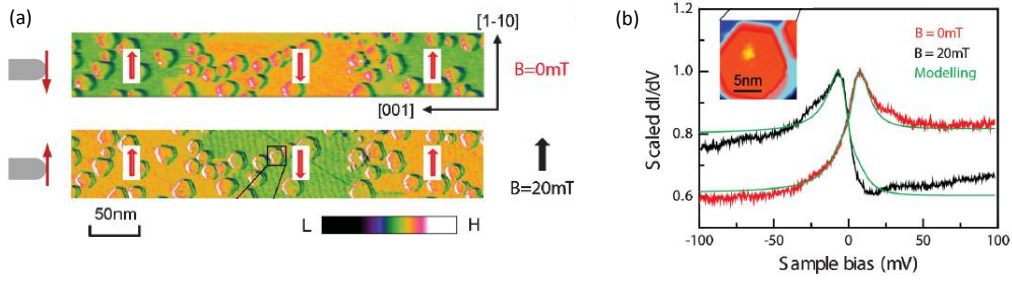


FIGURE 1.21 – STS résolue en spin sur MnPc. (a) : carte de conductance SPSTS de MnPc/Pb/Fe/W(110) à -0.5 V. (b) : spectres tunnel (-0.05 V, 0.3 nA) mesurés sur la molécule adsorbée sur l'îlot montré en insert. L'ajustement (courbes vertes) résulte de la superposition d'une résonance Fano simple ($\Gamma=8$ meV, $q=-10$) et d'un modèle de spectroscopie inélastique (par retournement de spin) LOTH et al. [124] (2010). Extrait de FU et al. [57].

1.3 Annexe

1.3.1 Principe du calcul de l'expression analytique de la résonance Fano simple par la méthode de Grosso

Le hamiltonien 1.13 peut être simplifié en faisant l'hypothèse d'éléments de matrice de transition V_{ei} indépendants du niveau i considéré dans le quasi-continuum : $V_{ei} \equiv V \in \mathbb{C}$, ce qui permet de récrire 1.13 :

$$H = E_e |\Phi_e\rangle \langle \Phi_e| + \underbrace{\sum_{i=1}^N E_i |\Phi_i\rangle \langle \Phi_i|}_{\equiv H_c} + V |\Phi_e\rangle \langle \Phi_0| + V^* |\Phi_0\rangle \langle \Phi_e| \quad (1.19)$$

où

$$|\Phi_0\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N |\Phi_i\rangle \quad (1.20)$$

L'application de la méthode usuelle de résolution utilisant la fonction de Green du système est impossible du fait que N est arbitrairement grand. Grosso a proposé une méthode permettant de contourner ce problème. Nous en présentons ici le principe. On construit un état arbitraire normalisé servant de "graine"

$$|f_0\rangle = \sum_{i=1}^N c_i |\Phi_i\rangle$$

à partir duquel on applique la méthode de récursion pour construire une base orthogonale qui tridiagonalise la partie H_c associée au continuum dans le hamiltonien 1.19. La procédure consiste à appliquer l'opérateur H_c à la graine : $H_c |f_0\rangle$, et à construire un deuxième état orthogonal à la graine en soustrayant à $H_c |f_0\rangle$ sa projection $|f_0\rangle \langle f_0| H_c |f_0\rangle$ sur $|f_0\rangle$. Cet état $|F_1\rangle$ est normalisé à

$|f_1\rangle = \frac{|F_1\rangle}{\sqrt{\langle F_1|F_1\rangle}}$. On continue la procédure de la même façon en appliquant H_c à $|f_1\rangle$ et en construisant un état $|F_2\rangle$ orthogonal à $|f_0\rangle$ et $|f_1\rangle$:

$$|F_2\rangle = \left(1 - |f_1\rangle\langle f_1|\right)\left(1 - |f_0\rangle\langle f_0|\right)H_c|f_1\rangle$$

et ainsi de suite. En notant

$$\begin{aligned} b_n^2 &\equiv \langle F_n|F_n\rangle \\ |f_n\rangle &\equiv \frac{1}{b_n}|F_n\rangle \\ a_n &\equiv \langle f_n|H_c|f_n\rangle \end{aligned}$$

on obtient à l'ordre n la relation de récurrence : $|F_{n+1}\rangle = (H_c - a_n)|f_n\rangle - b_n|f_{n-1}\rangle$ où l'on voit que H_c est maintenant tridiagonal dans la base $\{f_n\}$.

Dans la limite $N \rightarrow \infty$, le continuum est maintenant représenté par une chaîne semi-infinie d'états $\{|\Phi_e\rangle, V|f_0\rangle, |f_1\rangle, |f_2\rangle, \dots\}$.

Si l'on choisit l'état $|f_0\rangle = \sum_{i=1}^N V|\Phi_i\rangle$, alors le hamiltonien du système peut être représenté sur cette base :

$$H = E_e|\Phi_e\rangle\langle\Phi_e| + \sum_{n=0}^N a_n|f_n\rangle\langle f_n| + \sum_{n=0}^{N-1} b_{n+1}(|f_{n+1}\rangle\langle f_n| + h.c.) + [V|f_0\rangle\langle\Phi_e| + h.c.] \quad (1.21)$$

qui reste tridiagonal dans la base $\{|\Phi_e\rangle, |f_n\rangle\}$ puisque $\langle f_n|H|\Phi_e\rangle = 0$ pour tout $n > 0$ et $\langle f_0|H|\Phi_e\rangle = V$.

La méthode de renormalisation²⁴ nous permet maintenant d'écrire sur une base à seulement deux éléments le hamiltonien équivalent sous la forme

$$H_{\text{eff}} = E_e|\Phi_e\rangle\langle\Phi_e| + \Sigma(E)|\Phi_0\rangle\langle\Phi_0| + [V|f_0\rangle\langle\Phi_e| + h.c.] \quad (1.22)$$

où la self-énergie $\Sigma(E)$ est donnée par les coefficients a_n et b_n obtenus précédemment :

$$\Sigma(E) = \frac{b_1^2}{E - a_1 - \frac{b_2^2}{E - a_2 - \dots}} \quad (1.23)$$

Dans le cas d'une densité d'états constante, le calcul de la self-énergie est direct, comme nous allons le voir.

La fonction de Green du système s'écrit

$$G_{\text{eff}}(E) = (E - H_{\text{eff}})^{-1} \quad (1.24)$$

$$= \frac{G_{00}(E)}{E - |V|^2 G_{00}(E)} \begin{bmatrix} \frac{1}{G_{00}(E)} & V \\ V^* & E \end{bmatrix} \quad (1.25)$$

24. non détaillée ici, voir par exemple [125]; elle repose ici sur le fait que dans l'hypothèse où les éléments de matrice de transitions dipolaires T_i sont indépendants de i , toutes les transitions vers les états de la chaîne semi-infinie (sauf le premier $|\Phi_e\rangle$) sont interdites par les règles de sélection pour ces transitions dipolaires, car ils sont orthogonaux entre eux et à $|\Phi_0\rangle$ en particulier

où

$$G_{00}(E) = \langle \Phi_0 | \frac{1}{E - H_c} | \Phi_0 \rangle = \frac{1}{E - \Sigma(E)} \quad (1.26)$$

On obtient alors le profil de résonance par la méthode classique, avec la fonction de Green effective réduite :

$$\begin{aligned} n(E) &\propto -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \text{Im} \langle \chi | G_{\text{eff}}(E + i\eta) | \chi \rangle \\ &\propto -\frac{1}{\pi} \frac{|T_0 E + T_e V^*|^2}{|E - |V|^2 G_{00}(E)|^2} \text{Im} G_{00}(E) \end{aligned} \quad (1.27)$$

où $|\chi\rangle = T_e |\Phi_e\rangle + T_0 |f_0\rangle$ est le «l'état porteur de l'interaction dipolaire» (l'article original de Fano concerne des transitions dipolaires en optique), dont les coefficients T_e et T_0 sont les éléments de la matrice de transition dipolaire entre l'état initial et l'état discret et entre l'état initial et l'état représentant le quasi-continuum respectivement.

Dans le cas où la densité d'états du continuum

$$-\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \text{Im} G_{00}(E + i\eta)$$

est constante sur un intervalle de largeur Δ centré sur 0, on a (avec E_e pris comme origine des énergies pour simplifier)

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{00}(E) = \frac{1}{\Delta} \quad \text{pour} \quad -\frac{\Delta}{2} \leq E \leq \frac{\Delta}{2} \\ \text{Re} G_{00}(E) = 0 \quad \text{pour} \quad E \approx 0 \end{array} \right.$$

donc avec (1.26) :

$$\Sigma(E) = E - i \frac{\Delta}{\pi} \quad (1.28)$$

Au voisinage de E_e , on a donc finalement d'après l'expression 1.27 pour le profil de résonance l'expression 1.14.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

2.1 Microscopie et spectroscopie à effet tunnel

2.1.1 Introduction

Développé dans les années 1978-79 dans un laboratoire d'IBM près de Zürich par Binnig, Rohrer, Gerber, Weibel et quelques autres (BINNIG [126], 1986), le microscope à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscope, STM) a ouvert d'innombrables domaines de recherche, d'abord en physique des surfaces *stricto sensu*, en permettant d'accéder à l'espace réel à l'échelle atomique, puis s'est rapidement révélé incontournable pour explorer des questions plus larges de physique de l'état solide, de chimie et de biologie, grâce à sa capacité à résoudre la structure électronique d'objets déposés sur des surfaces conductrices ou semi-conductrices. Le premier résultat publié¹ utilisant cette technique fut la preuve en images dans l'espace réel de la reconstruction 7×7 du Si(111) [BINNIG *et al.* [128], 1983], dont on connaissait l'existence grâce à des résultats de LEED (Diffraction d'électrons lents) depuis 1959 sans en connaître le détail cristallographique (CHEN [129], 1993). Cette découverte a ouvert le chemin à d'autres microscopies de champ proche, comme la microscopie à force atomique (AFM, BINNIG & QUATE [130], 1986), ou encore la microscopie à force magnétique (MFM, MARTIN & WICKRAMASINGHE [131], 1987). Une autre microscopie - optique - utilise l'évanescence d'une onde

1. après l'article soumis en 1981 par Binnig, Rohrer, Gerber et Weibel [127] où ils montrent la dépendance exponentielle à la distance de la résistance tunnel entre une pointe en tungstène et un échantillon de platine. Ils citent pour justifier cette dépendance et prouver le régime tunnel de leur dispositif l'article de Fowler et Nordheim de 1928 publié dans les *Proceedings of the Royal Society of London A*, **119**, 173, et celui de Frenkel de 1930 dans *Phys.Rev.*, **36**, 1604. Il est intéressant de noter qu'ils cherchaient d'abord non pas à produire des images dans l'espace réel mais à faire des mesures de résistance tunnel sur des sections inférieures à 10 nm, inaccessibles à l'époque.

électromagnétique (Near-field Scanning Optical Microscopy, SNOM, POHL *et al.* [132], 1984). Notons que cet analogue optique de l'effet tunnel (réflexion totale, frustrée par la récupération de l'onde évanescente, descriptible en électrodynamique classique) est également utilisé en microscopie pour des applications en biologie (Total Internal Reflection Fluorescence microscope, TIRF). Toutes ces microscopies de champ proche ont permis des avancées majeures en nanosciences, que ce soit en chimie, en biologie ou en physique, fondamentales ou appliquées.

2.1.2 Présentation des modes d'opération

Principe du mode courant constant : image topographique Le principe d'un STM consiste à balayer une surface conductrice ou semi-conductrice avec une électrode très fine et très proche de la surface (<1 nm), dont le mouvement est contrôlé dans les trois dimensions (x, y, z) par des cristaux piézoélectriques pilotés par une électronique interfacée avec un ordinateur (voir la figure 2.1). On mesure le courant tunnel² déterminé par la différence de potentiel V_0 entre la sonde et l'échantillon et la résistance tunnel de la jonction (typiquement de l'ordre du $G\Omega$). Le principal mode utilisé est dit mode «courant constant», c'est-à-dire que le courant tunnel est maintenu à une valeur de consigne I_0 en asservissant la distance pointe-échantillon z à la mesure du courant en fonction de ses variations de façon à le maintenir constant au cours du balayage en (x, y) grâce à une boucle de rétroaction. La carte $z(I_0, V_0, x, y)$ ainsi obtenue est ensuite codée en couleur et fournit ce qu'on appelle une image topographique.

Spectroscopie locale On peut arrêter le balayage et ouvrir la boucle de rétroaction, ce qui fixe la distance pointe-surface (mode spectroscopie locale à distance constante), et faire varier la tension dans un intervalle donné : on obtient une courbe courant-tension $I(V)$ qui contient des informations sur la densité d'états locale (LDOS) de l'échantillon. Un moyen d'extraire ces informations est de dériver ce signal par rapport à V comme nous le verrons dans la section 2.1.3.4.

Images de conductance Ce mode courant constant consiste à balayer la surface en boucle fermée aux valeurs de consigne (I_0, V_0) , comme pour le mode image topographique, mais la valeur $dI/dV(V_0)$ est mesurée en chaque point de la grille (x, y) : on obtient donc une carte de valeurs de conductance différentielle $dI/dV(V_0, x, y)$. L'image topographique correspondante $z(I_0, V_0, x, y)$ est également enregistrée.

². induit par l'application d'une différence de potentiel V , en considérant que la pointe est à un potentiel nul. Il s'agit donc du potentiel de l'échantillon.

CITS Un autre mode courant constant permet d'acquérir des cartes de conductance différentielle $dI/dV(V, x, y)$ (Current Imaging Tunneling Spectroscopy, CITS) pour une suite de valeurs de tension tunnel dans un intervalle donné : en chaque point (x, y) au cours du balayage, la boucle est ouverte aux valeurs de consigne (I_0, V_0) et un spectre $dI/dV(V)$ est mesuré. Ce mode fournit donc une série d'images $dI/dV(V, x, y)$ mais a l'inconvénient d'un temps d'acquisition beaucoup plus long, puisqu'en chaque point un spectre est mesuré. Ce mode présente toutefois des avantages majeurs. Il permet d'obtenir de façon automatisée des dizaines de cartes de conductance différentielle à des énergies différentes avec un état électronique de la pointe identique, et ces cartes sont obtenues le long d'une même carte topographique $z(I_0, V_0, x, y)$ à l'énergie eV_0 , ce qui permet de révéler certains effets qui seraient atténués par la mesure de carte de conductance à l'énergie de l'image topographique. Nous présenterons sur l'exemple du STM polarisé en spin un exemple d'artefact qui peut être évité grâce à ce mode d'acquisition dans la section 2.3.3.2, figure 2.14.

2.1.3 Modèles

2.1.3.1 L'effet tunnel

L'effet tunnel est la possibilité pour une onde/particule de franchir une barrière d'énergie potentielle supérieure à l'énergie qu'elle transporte, ce qui est extrêmement improbable pour un système macroscopique. Un modèle simple à une dimension permet de mettre en évidence dans un premier temps le caractère exponentiellement évanescent dans la barrière d'une onde plane incidente transmise et sa probabilité de passage non négligeable dans une zone où elle redevient propagative.

Modèle de la barrière rectangulaire épaisse 1D On obtient pour une barrière rectangulaire d'énergie φ et de largeur z séparant deux régions de potentiel nul une transmissivité, interprétée comme la probabilité de présence de la particule à la sortie de la barrière, pour une onde plane incidente d'énergie $E < \varphi$ (COHEN-TANNOUJJI *et al.* [133]) :

$$\mathcal{T}(E, z) \propto e^{-2kz} \quad (2.1)$$

où $k = \sqrt{2m(\varphi - E)/\hbar^2} \gg 1/z$ est le nombre d'onde dans la barrière et m la masse de l'électron libre. Le coefficient

$$\alpha = \sqrt{2m/\hbar^2} \quad (2.2)$$

vaut environ $0.5 \text{ eV}^{-1/2} \cdot \text{\AA}^{-1}$. La plupart des métaux étudiés en STM ont un travail de sortie φ de l'ordre de 5 eV. On voit donc que pour une diminution de 1 Å de l'épaisseur de la barrière et un électron de 1 eV (soit une différence de potentiel de 1 V entre la pointe et l'échantillon dans le cas du STM), le

coefficient de transmission augmente d'un facteur $e^{(2 \cdot 1.03)} \approx 8$ soit un ordre de grandeur ($\sqrt{2m(5-1)/\hbar^2} \approx 1.03 \text{ \AA}^{-1}$). Cette dépendance exponentielle, à l'origine de la résolution verticale picométrique du STM se retrouve dans les modèles construits pour des jonctions tunnel en géométrie plane ou en géométrie pointe/surface comme nous allons le voir rapidement. Une abondante littérature existe sur la modélisation des mesures obtenues en STM/STS. Le sujet est encore débattu plus de 30 ans après son invention (voir *e.g.* ZIEGLER *et al.* [134], 2009 ; PFEIFER *et al.* [135], 2011). Nous nous en tiendrons aux modèles présentés traditionnellement, qui devraient permettre d'interpréter correctement nos résultats.

2.1.3.2 Modèle de Bardeen : jonction tunnel plane

La description de BARDEEN [136] (1961) d'une jonction métal-isolant-métal (MIM) a été motivée par la première mesure dans cette géométrie par Giaever en 1960 du gap des supraconducteurs (jonction Al-alumine-Pb_{supra}), destinée à vérifier la théorie Bardeen-Cooper-Schrieffer (1957) de la supraconductivité dite conventionnelle. Son idée fut de contourner la résolution de l'équation de Schrödinger pour l'ensemble du système en considérant séparément les deux sous-systèmes métal-isolant, puis de les traiter en perturbation dépendant du temps et de calculer ensuite le courant tunnel en superposant les fonctions d'onde solutions dans la barrière. Cette idée est à l'origine de toutes les modélisations du STM qui ont suivi. Une interprétation par J.Chen [129] de son résultat final à basse température donne pour le courant tunnel une expression (qui n'apparaît pas telle quelle dans l'article de Bardeen) :

$$I(V) = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eV} \rho_g(E_F - eV + \varepsilon) \cdot \rho_d(E_F + e) |M|^2 d\varepsilon \quad (2.3)$$

où les indices g et d désignent les deux électrodes ($-e$, la charge de l'électron). Le coefficient M (qui a la dimension d'une énergie) contient la dépendance exponentielle à l'épaisseur de barrière. L'intérêt de son approche pour le STM est de faire déjà apparaître la convolution entre les densités d'états ρ_i des deux électrodes, mais les jonctions MIM étudiées alors étaient relativement épaisses (plusieurs nanomètres) et les fonctions d'onde de part et d'autre pouvaient être traitées indépendamment. Une approche plus réaliste pour le STM où la jonction est de l'ordre du nm est le modèle dit *s-wave* de TERSOFF & HAMANN [137] que nous décrivons rapidement dans la section suivante. Des discussions sont menées dans [129] sur la distinction entre l'épaisseur de la la barrière et la distance pointe-surface. Dans leur discours à la cérémonie du Nobel 1986, Binnig et Rohrer montrent qu'ils ont hautement conscience de tous ces problèmes, comme celui de la grandeur et de la nature des régimes de forces liés à ces distances, problèmes déjà abordés de longue date avant eux dans des spéculations sur la géométrie STM. Nous signalons ces problèmes pour souligner l'académisme du traitement fait dans ce cha-

pitre, qui devrait suffire à l'interprétation de nos investigations expérimentales.

2.1.3.3 Modèle de Tersoff et Hamann : jonction tunnel pointe-surface

Tersoff et Hamann [137] ont repris l'idée de Bardeen d'introduire les fonctions d'onde des électrodes pour calculer la transmissivité de la barrière tunnel en l'adaptant à la géométrie STM. Ils modélisent l'apex de la pointe par une orbitale atomique s . Ce modèle a ensuite été étendu à d'autres orbitales de symétrie non sphérique, plus réalistes dans le cas des métaux utilisés pour fabriquer la pointe et surtout permettant de mieux rendre compte de la résolution latérale subnanométrique du STM. Nous ne détaillons pas ces considérations (voir par exemple [129]). L'échantillon est modélisé par un paquet d'ondes de Bloch propagatives parallèlement à la surface et évanescentes dans la direction normale à la surface. Ils trouvent finalement une expression du courant tunnel à la position (\vec{r}_{\parallel}, z) de la pointe qu'on peut récrire comme suit³ :

$$I(\vec{r}_{\parallel}, z, V) \propto V \cdot \rho_t(E_F) \cdot \rho_s(\vec{r}, E_F) \quad (2.4)$$

valable aux basses températures et basses énergies par rapport au travail de sortie φ des électrodes, du même ordre de grandeur pour chaque électrode ($k_B T \ll eV \ll \varphi$). De nombreux auteurs ont modifié ce modèle, en introduisant par exemple l'approximation Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) pour tenir compte du caractère (idéalement) trapézoïdal de la barrière. L'expression que nous retiendrons pour interpréter les résultats s'écrit :

$$I(\vec{r}_{\parallel}, z, V) \propto V \cdot \int_{E_F}^{E_F+eV} \rho_t(E - eV) \cdot \rho_s(\vec{r}_{\parallel}, E) \cdot \mathcal{T}(E, z, V) dE \quad (2.5)$$

où

$$\mathcal{T}(E, z, V) = \exp \left\{ -2z \frac{\sqrt{2m(\Phi + \frac{eV}{2} - E)}}{\hbar} \right\} \quad (2.6)$$

L'équation 2.5 est parfois écrite en prenant $E_F = 0$, ce qui revient à fixer une origine pour les énergies. Dans cette expression, Φ est la moyenne des travaux de sortie des électrodes. Le terme $\Phi + \frac{eV}{2}$ apparaît comme une hauteur de barrière effective fonction de l'énergie des électrons tunnel qui n'ont donc pas la même probabilité d'être transmis par effet tunnel. On voit que ce sont les électrons près du niveau de Fermi qui participent le plus facilement au courant. Le niveau de Fermi E_F aux bornes de l'intégrale est le plus élevé des deux : celui de la pointe si $V > 0$, et celui de l'échantillon si $V < 0$ avec la convention $V = V_s - V_t = V_s$.

3. les expressions données dans la suite ont souvent un préfacteur dimensionné qui n'apparaît pas. Elles ne sont donc pas homogènes à un courant ou à une conductance.

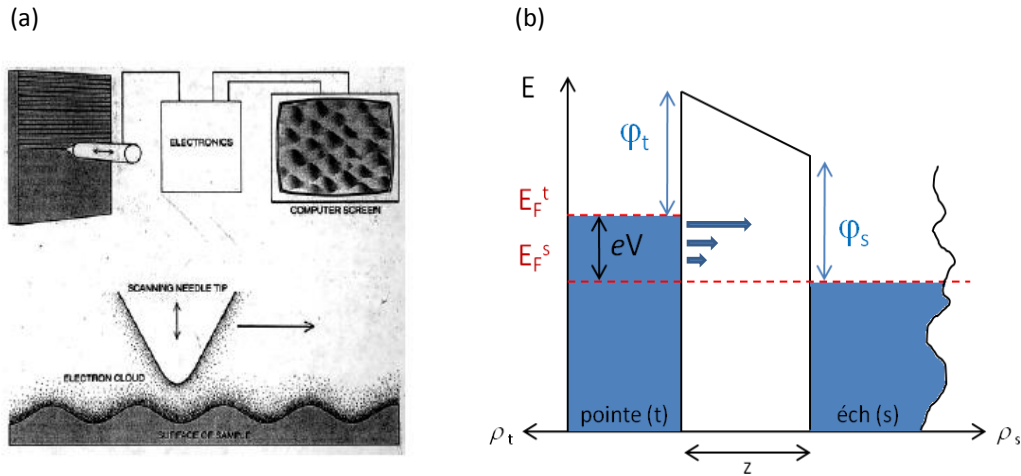


FIGURE 2.1 – (a) : schéma de principe du STM présenté par Binnig et Rohrer (*Scientific American*, 1985). (b) : modèle de la barrière trapézoïdale où apparaissent les grandeurs utilisées dans l'équation 2.5. L'échantillon est à $V > 0$. La densité d'états de la pointe ρ_t est supposée constante en énergie. La longueur des flèches dans la barrière symbolise la probabilité de transmission tunnel en fonction de l'énergie.

2.1.3.4 Spectroscopie tunnel

Dans la formule 2.5 du courant tunnel, on voit que la densité d'états de la pointe est «convoluée» avec la densité d'états locale de l'échantillon. La dérivation par rapport à la tension tunnel permet de déconvoluer le signal et d'accéder à la LDOS de l'échantillon sous certaines hypothèses, en général bien vérifiées pour la plupart des systèmes étudiés en STM. Dans le cas où la DOS de la pointe est indépendante de l'énergie, on peut écrire la dérivée comme suit à la hauteur $z=\text{cte}$ de la pointe (boucle de rétroaction ouverte, *i.e.* mode distance constante) :

$$\frac{dI}{dV}(\vec{r}_{\parallel}, z, V) \propto \rho_s(\vec{r}_{\parallel}, E_F + eV) \cdot \mathcal{T}(E, z, V) + F.C. \quad (2.7)$$

où le terme de «fond continu» $F.C.$ a la même expression que le courant 2.5 mais où la transmissivité est remplacée par sa dérivée par rapport à V . Ce terme est négligeable à basse tension (<0.2 V). A plus haute tension, il est délicat à interpréter mais on considère en général que la transmissivité de la jonction tunnel a un comportement assez lisse vis-à-vis de la tension pour le considérer comme un fond dont la structure est négligeable devant le premier terme. KOSLOWSKI *et al.* [138] (2007) en ont proposé une expression :

$$F.C. \propto -\frac{2e\alpha z}{\sqrt{\Phi}} I(V) \quad (2.8)$$

sous la condition $\rho_t=\text{cte}$, avec α défini par l'expression 2.2. ZIEGLER *et al.* [134] (2009) ont montré que l'équation 2.7 ($z=\text{cte}$, *i.e.* boucle ouverte, mode dis-

tance constante) restait valable en boucle fermée au courant de consigne I_0 ($I=\text{cte}$, mode courant constant), *i.e.* $z = z(V)$, et proposent l'expression suivante

$$\rho_s(eV) \propto \frac{1}{e\mathcal{F}(z(V), V)} \left\{ \frac{dI(z(V), V)}{dV} + \frac{2e\alpha z(V)}{\sqrt{\Phi}} I_0 \right\} \quad (2.9)$$

pour la LDOS en un point $(x, y, z(V))$ donné et l'ont testée avec succès en comparant les résultats obtenus en mode distance constante sur des molécules uniques de C_{60} /Au(111), entre autres, ce qui est remarquable compte-tenu de la simplicité de ces modèles, notamment par la modélisation de la surface par un état de Bloch, qui n'est pas *a priori* applicable aux états électroniques d'objets comme des molécules ou des atomes uniques. Notons enfin que la question de la dépendance de la transmissivité à la tension est souvent négligée, mais doit parfois être prise en compte (voir par exemple l'observation d'une conduction différentielle négative sur des bicouches de C_{60} (GROBIS *et al.* [139], 2005).

2.1.4 Résolution en énergie en spectroscopie tunnel

En pratique, la dérivation numérique du signal $I(V)$ démultiplie le bruit (principalement dû au bruit «en $1/f$ », bruit de Schottky dans les composants électroniques) et rend inexploitable le spectre tunnel $\frac{dI}{dV}$. C'est pourquoi on utilise la technique de modulation-démodulation en fréquence en ajoutant un signal sinusoïdal $v_m \sin \omega_m t$ à la tension tunnel puis en extrayant la dérivée première du courant lui-même modulé à cette fréquence. Cette technique permet également d'accéder aux dérivées suivantes. Le principe en est présenté dans la section 2.1.4.1. Le signal extrait est beaucoup moins bruité, mais est plus ou moins élargi en fonction de l'amplitude de la modulation. KLEIN *et al.* [140] ont montré dans un article de 1973 que cet élargissement pouvait être traité analytiquement et apparaissait comme une convolution du signal avec une fonction dite instrumentale. On trouvera en annexe le calcul détaillé de cette fonction pour la première et deuxième dérivées du courant. D'autres sources d'élargissement existent : la température finie et le bruit intrinsèque dans l'électronique. Cette dernière source est souvent négligeable. Nous présentons ici le principe de la détection par modulation-démodulation par amplification et verrouillage de phase et l'expression des fonctions d'élargissement instrumentale et thermique.

2.1.4.1 Effet de la détection synchrone

Principe de la détection synchrone à amplification et verrouillage de phase Pour illustrer le principe de la modulation-démodulation, nous partons d'une expression simplifiée du courant tunnel :

$$I(V, v_m) \propto \int_0^{eV + ev_m \sin \omega_m t} \rho_s(E) dE \quad (2.10)$$

Développant en série de Taylor cette expression :

$$I(V, v_m) \propto I(V) + \rho_s(eV) e v_m \sin \omega_m t + \frac{1}{2} \frac{d\rho_s(eV)}{dV} e^2 v_m^2 \sin^2 \omega_m t + \dots \quad (2.11)$$

on voit que la première harmonique est proportionnelle à $dI/dV(V)$, et la deuxième à $d^2I/dV^2(V)$. La démodulation du signal par détection synchrone permet donc de remonter à $\rho_s(eV)$.

Dans la pratique, le courant tunnel mesuré est bruité par les vibrations mécaniques du système et d'autres sources intrinsèques. Il est donc amplifié puis multiplié par un signal de référence de même fréquence que la modulation et déphasé d'une phase connue (amplificateur à verrouillage de phase, *lock-in amplifier*). En sortie, une seule composante dépend de la différence de phase entre le signal brut et le signal de référence, et cette composante est proportionnelle à la première harmonique. En comparant les phases de ces deux signaux, le lock-in extrait cette composante, qui contient encore le bruit, essentiellement de haute fréquence. Un filtre passe-bas permet finalement de tronquer une grande partie du bruit haute fréquence.

Ce filtrage passe-bas de fréquence de coupure f_c après démodulation est équivalent à un filtrage passe-bande avant démodulation, de largeur $2f_c$ autour de $f_m = 2\pi/\omega_m$. Le rapport signal/bruit est donc d'autant plus grand que f_c est petite (*i.e.* que le temps d'intégration $1/f_c$ du lock-in est grand). Le temps d'acquisition d'un spectre est donc d'autant plus long que l'on veut augmenter le rapport signal/bruit. Pour la détection de résonances de très faible amplitude, cet inconvénient est inévitable (*cf.* chapitre 3). Cette méthode permet d'améliorer considérablement le rapport signal/bruit mais a l'inconvénient de diminuer la résolution en énergie quand l'amplitude v_m de la modulation augmente. Nous avons utilisé la résonance étroite au niveau de Fermi du Cr(001) pour vérifier qualitativement l'effet d'élargissement prévu par le calcul pour la première dérivée. Nous donnons ici les expressions des fonctions instrumentales, dont le calcul détaillé est donné en annexe. La figure 2.2 montre l'allure de ces fonctions pour trois amplitudes de modulation.

Élargissement du signal dI/dV et d^2I/dV^2 par la modulation - Dans le cas du signal dI/dV , on trouve la fonction instrumentale $\Phi_{\omega_m}(V)$ suivante :

$$\Phi_{\omega_m}(V) = \frac{2}{\pi v_m} \sqrt{v_m^2 - V^2} \quad (2.12)$$

qui vient se convoluer avec la dérivée première, de sorte que le signal $F'(V_0)$ à la tension V_0 effectivement détecté s'écrit :

$$F'(V_0) = \left[\Phi_{\omega_m} * \frac{dI}{dV} \right] (V_0) \quad (2.13)$$

- Dans le cas du signal $d^2 I/dV^2$, on trouve la fonction instrumentale $\Phi_{2\omega_m}(V)$ suivante :

$$\Phi_{2\omega_m}(V) = \frac{8}{3\pi\nu_m^4} [\nu_m^2 - V^2]^{3/2} \quad (2.14)$$

qui vient se convoluer avec la dérivée seconde, de sorte que le signal $F''(V_0)$ à la tension V_0 effectivement détecté s'écrit :

$$F''(V_0) = \left[\Phi_{2\omega_m} * \frac{d^2 I}{dV^2} \right] (V_0) \quad (2.15)$$

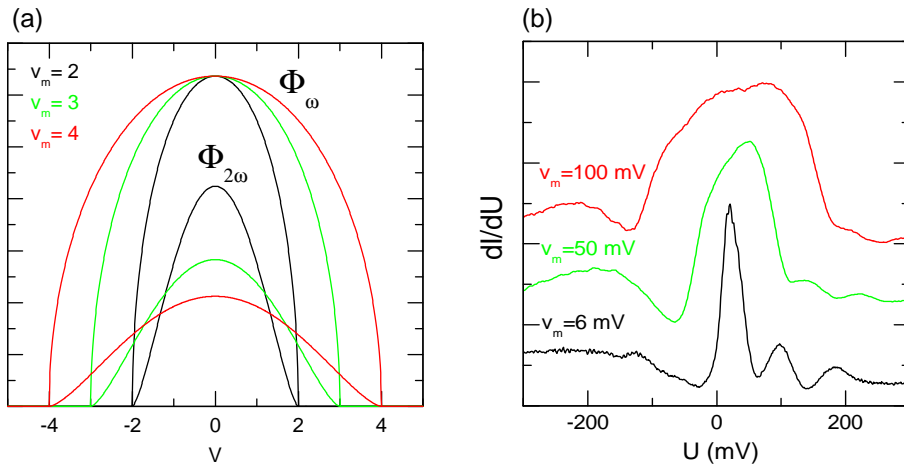


FIGURE 2.2 – (a) : allure des spectres qui seraient obtenus sur une résonance infiniment fine (une Dirac) convoluée par les fonctions instrumentales pour les première et deuxième harmoniques pour trois amplitudes de modulation. La largeur à mi-hauteur pour la première harmonique (dI/dV) vaut environ ν_m . (b) : spectres dI/dV mesurés au dessus du Cr(001) montrant l'élargissement de la résonance pour trois amplitudes de modulation de la tension tunnel. L'effet de la convolution par la fonction instrumentale calculée est bien vérifié qualitativement. Les spectres modulés à 50 et 100 mV ont subi une soustraction de fond continu linéaire et le bruit a été lissé.

2.1.4.2 Effet de la température finie

Toutes les expressions présentées pour le courant et sa dérivée sont valables à température nulle. On peut montrer en gardant les fonctions de Fermi-Dirac $f(E, T) = [1 + \exp((E - \mu)/k_B T)]^{-1}$ (à basse température, on remplace souvent le potentiel chimique μ par E_F) dans l'expression initiale de Tersoff et Hamann et en dérivant par rapport à V que le signal $\frac{dI}{dV}$ apparaît à nouveau comme convolué par une fonction d'élargissement thermique :

$$F_T = -\frac{df(E - eV, T)}{dE} = \frac{\exp \frac{E - eV}{k_B T}}{k_B T \left[1 + \exp \frac{E - eV}{k_B T} \right]^2} = \frac{1}{4k_B T} \operatorname{sech}^2 \left(\frac{E - eV}{2k_B T} \right) \quad (2.16)$$

La figure 2.3 montre l'allure de cette fonction pour différentes températures. Sa largeur à mi-hauteur vaut environ $3.5k_B T$, soit 1.5 meV à 5 K et 90 meV à 300 K.

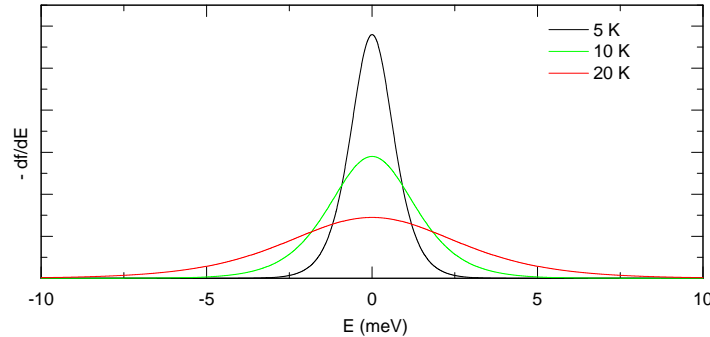


FIGURE 2.3 – Fonction d'élargissement thermique pour trois températures. La largeur de cette fonction doit être négligeable devant celle des résonances recherchées, ce qui est le cas à 5 K pour nos mesures.

2.2 Dispositif expérimental

2.2.1 Présentation du dispositif

L'appareil utilisé est un microscope commercialisé par Omicron. Il comporte deux chambres, maintenues sous ultra-vide (de l'ordre de 10^{-10} mbar). Une chambre sert à la préparation et la caractérisation des échantillons et des pointes, avec des évaporateurs pour les dépôts de métaux sur l'échantillon, un canon à bombardement ionique et un four résistif pour le nettoyage des échantillons, un LEED et un spectromètre Auger pour la vérification de la qualité cristalline et du niveau de contamination en surface, un spectromètre de masse pour la détection de fuites ou la mesure de la quantité de différents gaz introduits volontairement ou non (deux vannes à microfuite permettent d'injecter des gaz, pour le bombardement ionique ou le nettoyage par réaction avec des contaminants, sous le contrôle d'une jauge à ionisation de Bayard-Alpert).

L'autre chambre est celle du STM, dont l'essentiel du volume est occupé par un double cryostat, un premier à hélium liquide écrané par un second à azote liquide pour diminuer la consommation en He. Des évaporateurs intégrés permettent de déposer *in situ* des métaux ou des molécules sur l'échantillon froid. L'ensemble est montré sur la figure 2.4.

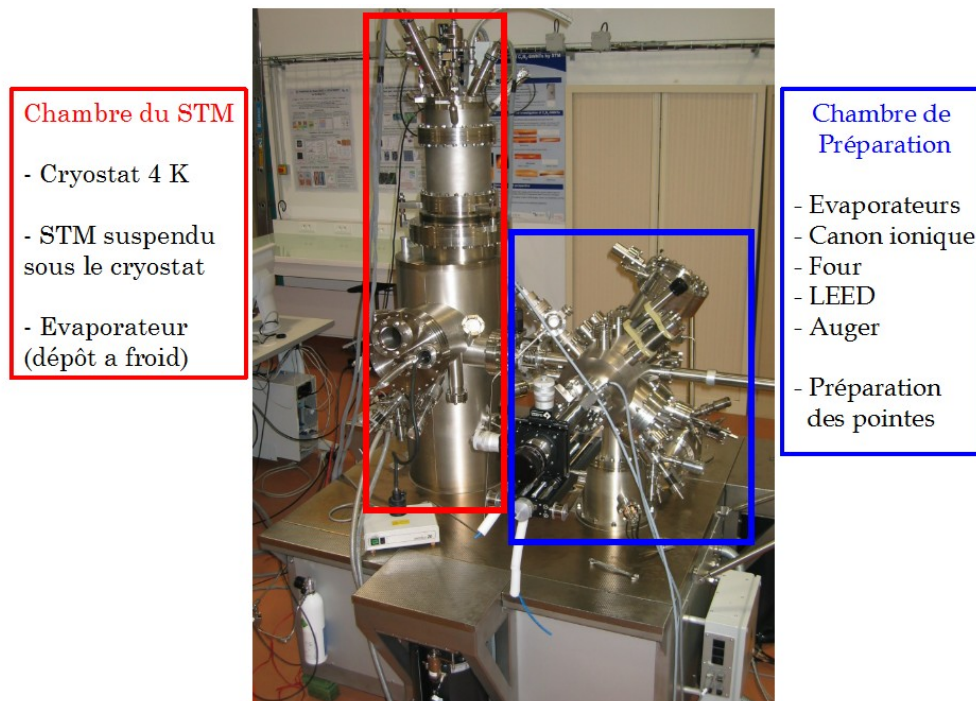


FIGURE 2.4 – Vue d'ensemble du dispositif.

2.2.2 Techniques de préparation et de caractérisation *in situ*

Les échantillons que nous avons utilisés dans ce travail sont des monocristaux macroscopiques (typ. 1 cm) coupés avec une grande précision selon des plans choisis, en l'occurrence ici Au(111), Cr(001) et Pt(111). Ils sont achetés à des sociétés spécialisées. Le STM demande en général une très grande pureté de la surface en fonction de la nature de l'échantillon et du type de mesures, et doivent être nettoyés par des cycles de bombardement ionique et de chauffage, avec dans le cas du Pt une méthode chimique d'aide à la désorption des contaminants. Ces méthodes seront rapidement décrites pour chaque échantillon dans la section 2.2.2.1.

2.2.2.1 Méthodes de préparation

Les échantillons ne sont jamais purs, ni en volume, ni en surface. La surface est contaminée par le passage inévitable à l'air, mais les gaz adsorbés ou les éventuelles couches d'oxyde sont faciles à enlever. Ce sont les impuretés du volume qui remontent en surface lors du chauffage de l'échantillon qui posent le plus de problèmes. En fonction de la nature chimique de l'échantillon, plus ou moins d'impuretés sont présentes en volume et leur nature diffère, mais il s'agit principalement de carbone, d'azote, de soufre ou d'oxy-

gène. Certains échantillons demandent un grand nombre de cycles avant de présenter un degré de contamination acceptable en surface. C'est le cas du Cr(001) et du Pt(111).

Au(111) L'or est le plus facile à nettoyer. Un cycle typique de nettoyage consiste à bombarder la surface avec des ions Ar^+ de 1 à 2 keV pendant quelques minutes, ce qui a pour effet d'arracher plusieurs couches atomiques et les contaminants ou métaux intentionnellement déposés. Pour cela, on introduit de l'argon par une vanne à microfuite (typ. 10^{-5} mbar dans la chambre de préparation) puis le gaz est ionisé par collision avec des électrons thermoémis par un filament chauffé et soumis à un champ électrique, puis accéléré en direction de l'échantillon. La surface ainsi obtenue est rugueuse et désordonnée à l'échelle atomique. Un chauffage résistif à 500°C pendant quelques minutes permet aux atomes de se réorganiser pour minimiser l'énergie de surface. Dans le cas de l'Au(111), au cours du refroidissement, la surface se reconstruit d'une façon particulièrement complexe et fournit un canevas pour la croissance de nano-structures métalliques organisées en réseau périodique (voir le ch.3, section 3.2.1).

Cr(001) La procédure est identique et consiste à multiplier les cycles de bombardement/recuit à 600°C. Le chauffage fait remonter les contaminants de volume qui s'agrègent en surface. Ce réservoir est en pratique infini (l'échantillon est garanti pur à 99.999% par le fabricant). Un grand nombre de cycles finit tout de même par améliorer la pureté de la surface. Le carbone et l'azote sont en pratique impossible à faire disparaître (voir les spectres Auger figure 2.9). Ces éléments sont fortement liés à la surface et peuvent former localement une surstructure $c(2 \times 2)$ [voir par exemple [141]]. La figure 2.5(a) montre une image à grande échelle de la surface préparée.

Pt(111) Là encore, le principe du nettoyage consiste en une succession de bombardement/recuit. Il est possible d'améliorer sensiblement la pureté de la surface en chauffant rapidement à très haute température (le four résistif est limité à 650°C environ) et en soumettant l'échantillon chaud à une atmosphère d'oxygène afin qu'il réagisse avec le carbone pour former des espèces stables et gazeuses (CO , CO_2). Différentes procédures ont été proposées. Nous avons conçu et installé un four à bombardement électronique par thermoémission sous champ qui permet de chauffer très rapidement («flash», passage de la température ambiante à 1000°C en une dizaine de secondes, température mesurée au pyromètre). Une fois l'échantillon flashé, on le maintient à 600°C sous une pression de 10^{-8} mbar d' O_2 . Cette procédure répétée un certain nombre de fois, on revient à des cycles classiques de bombardement ionique/recuit. La figure 2.5(b) montre une image à grande échelle de la surface préparée.

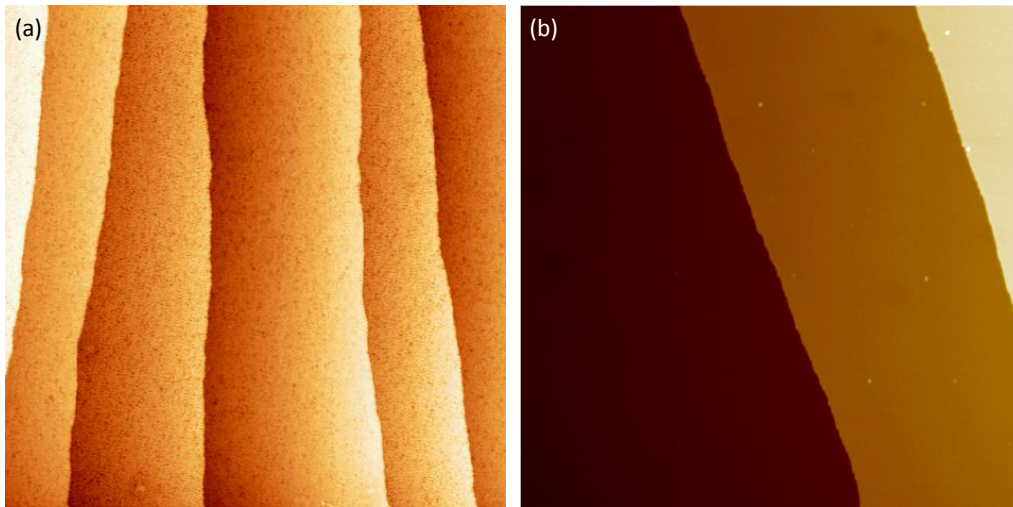


FIGURE 2.5 – (a) : image topographique ($400 \times 400 \text{ nm}^2$, $U=0.1 \text{ V}$, $I=500 \text{ pA}$) de la surface de $\text{Cr}(001)$. Même à cette échelle, on voit l'hétérogénéité de la densité électronique, qui révèle la présence de contaminants de surface. (b) : image topographique ($150 \times 150 \text{ nm}^2$, $U=0.1 \text{ V}$, $I=800 \text{ pA}$) de la surface de $\text{Pt}(111)$.

2.2.2.2 Diffraction d'électrons lents (LEED)

Un dispositif de LEED est inclus dans la chambre de préparation et permet de vérifier la qualité de l'organisation cristalline de la surface. La figure 2.6 montre les figures obtenues sur le $\text{Cr}(001)$ et le $\text{Pt}(111)$ où l'on reconnaît les figures attendues pour un réseau carré dans le premier cas, et hexagonal dans le second. L'absence de taches parasites et le fort contraste des taches d'ordre 1 montrent que ces surfaces ont une bonne qualité cristalline globale.

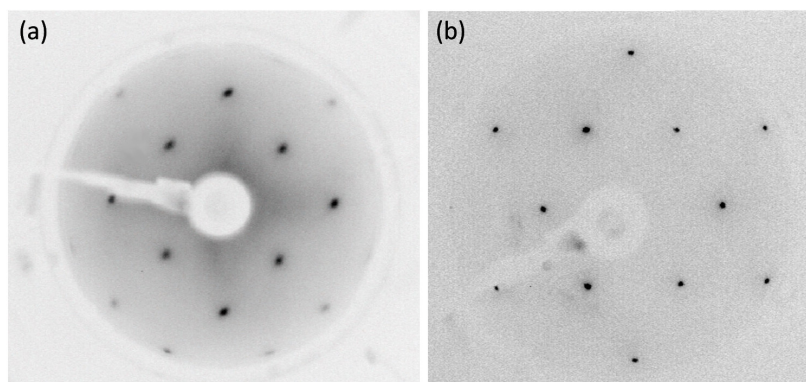


FIGURE 2.6 – (a) : figure de diffraction d'électrons lents (160 eV) sur la surface de $\text{Cr}(001)$. A cette énergie, on voit apparaître un ordre supérieur à l'ordre 1, comme en (b) : diffraction d'électrons à 140 eV sur un échantillon de $\text{Pt}(111)$.

2.2.2.3 Spectrométrie d'électrons Auger

Un spectromètre Auger est également disponible dans la chambre de préparation (voir par exemple BURGGRAF *et al.* [142], 1976. La figure 2.7 donne le principe simplifié du processus d'émission d'un électron Auger). Ce spectromètre permet de caractériser la pureté chimique de la surface *in situ*, *i.e.* avant le transfert dans la chambre du STM, en restant dans les mêmes conditions d'ultravide. La seule source de contamination supplémentaire est l'effet de cryopompage lors du refroidissement de l'échantillon, mais cet effet est en fait négligeable (notons que la pression de base dans la chambre du STM est un ordre de grandeur inférieur à celle de la chambre de préparation, soit 10^{-11} mbar). Les figures 2.8 et 2.9 illustrent sur l'exemple du chrome et du platine l'utilité de la spectrométrie Auger pour la détermination de la nature chimique et la mesure (relativement au matériau) des contaminants de surface. L'importante contamination de surface du Cr(001) et dans une moindre mesure du Pt(111) est en pratique incontournable.

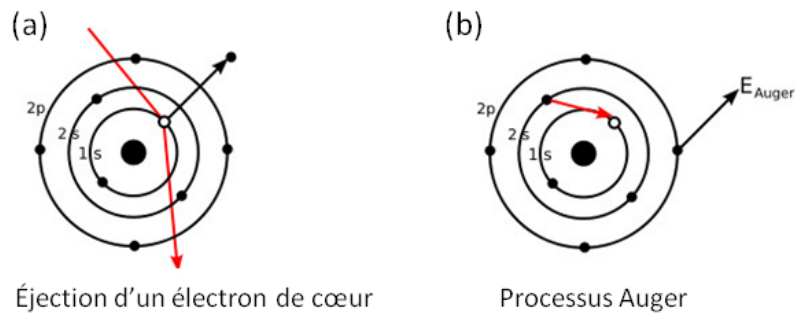


FIGURE 2.7 – (a) : un électron incident de l'ordre du keV éjecte un électron de cœur d'un atome situé dans les premières couches atomiques de la surface. (b) : un électron d'une couche supérieure vient occuper l'orbitale vide, mais cette transition se fait de façon non radiative, l'énergie de la transition étant transférée à un électron d'une couche supérieure qui est éjecté avec une énergie caractéristique des niveaux impliqués (E_{Auger}). Le nombre $N(E)$ d'électrons Auger sont comptés en fonction de leur énergie et l'on obtient un spectre $dN(E)/dE$ par la technique du lock-in amplifier. Plusieurs méthodes permettent d'exploiter ce spectre, de façon plus ou moins quantitative.

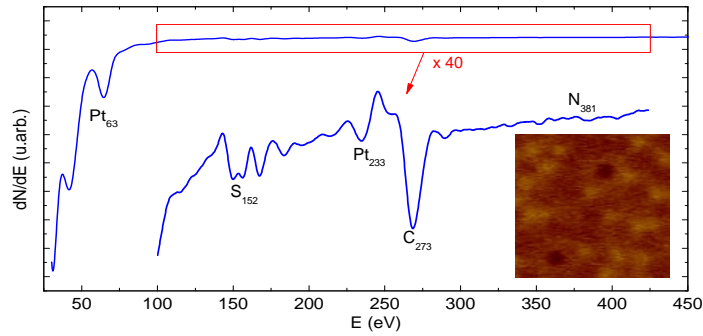


FIGURE 2.8 – Spectre Auger mesuré sur un échantillon de Pt(111). La surface est encore significativement contaminée, notamment par du C dont le pic à 270 eV devrait être négligeable devant celui du Pt à 235 eV. L'énergie du faisceau incident est de 2 keV. En insert, une image STM $5 \times 5 \text{ nm}^2$ à $U=2 \text{ V}$ du Pt(111). Le spectre Auger correspondant à cette surface préparée montrerait une transition KLL du carbone (273 eV) beaucoup moins intense.

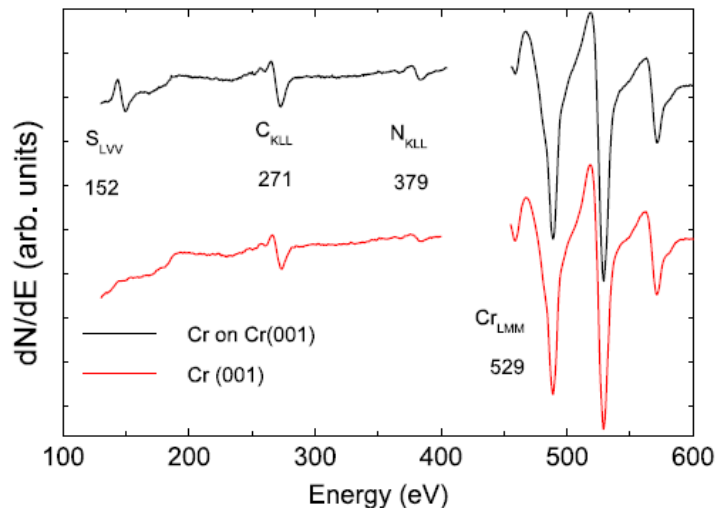


FIGURE 2.9 – Les spectres Auger sur l'échantillon de Cr(001) révèlent grâce aux énergies caractéristiques des transitions Auger la nature chimique des contaminants. A gauche, le spectre révèle la présence de soufre, de carbone et d'azote. A droite, sur la même échelle le pic à 529 eV du Cr. Figure extraite de [141].

L'équipe STM a tenté de déposer un film de Cr par évaporation d'un barreau de chrome dont la pureté garantie par le fabricant est de 99.999 % afin d'obtenir une surface moins contaminée. Un mode de croissance complexe a été observé (des plots multicouches) et une contamination de surface aussi importante sur ces plots de Cr/Cr(001). Des mesures de SPSTM sur le système ont révélé d'autres caractéristiques intéressantes (LAGOUTE *et al.* [141], 2011). Ce travail est résumé dans la section 2.3.3.2 pour illustrer expérimentalement le SPSTM.

2.3 Microscopie à effet tunnel polarisée en spin : SPSTM

2.3.1 Introduction

Le STM/STS résolu en spin a été développé à la fin des années 1980 par WIESENDANGER *et al.* [51] (1990). Cette première publication présente l'évidence *via* des effets topographiques d'une dépendance du courant tunnel au spin des électrons tunnel lorsqu'une pointe magnétique CrO_2/Si est utilisée pour sonder une surface de $\text{Cr}(001)$. La figure 2.10(a) montre le modèle d'ordre magnétique de cette surface repris dans la référence [51] et les figures 2.10(b) et (c) les effets topographiques observés par Wiesendanger.

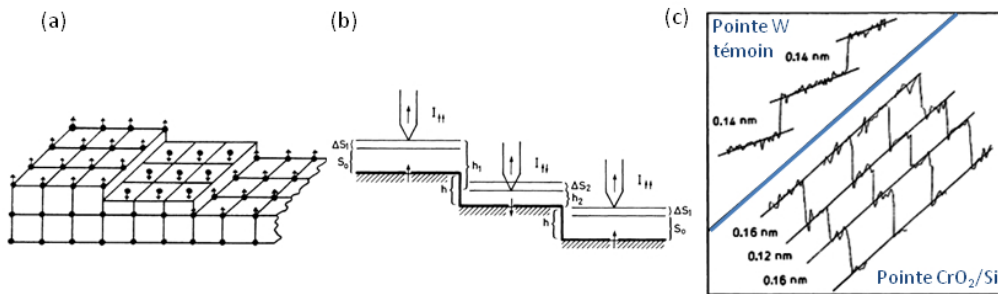


FIGURE 2.10 – (a) : ordre antiferromagnétique «topologique» déduit de calculs *ab initio* par BLÜGEL *et al.* [143], 1989. Le SPSTM sous champ magnétique extérieur confirmera cet ordre mais établira une aimantation dans le plan et non hors-plan comme représentée ici. (b) : schéma de la pointe ferromagnétique balayant des terrasses adjacentes, alternativement dans une configuration parallèle et antiparallèle. (c) : mesure de la différence de hauteur de marche en mode courant constant résultant de la différence de densités d'états entre deux terrasses adjacentes. Figures extraites de [51].

De nombreuses propositions ont été faites et parfois testées pour la fabrication d'une pointe STM sensible au magnétisme des échantillons. En particulier, le problème du champ magnétique dipolaire dû à une pointe aimantée en volume empêche leur utilisation : aux distances pointe-surface typiques, le magnétisme des objets observés est perturbé. Même le ferromagnétisme du film mince CrO_2/Si s'est avéré gênant sur des échantillons à faible anisotropie magnétique ou sur des structures proches de la limite superparamagnétique (WIESENDANGER [52]). La solution d'une pointe antiferromagnétique a été évoquée, puisque seul l'atome le plus proche de la surface polarise le courant tunnel, mais donne une polarisation trop faible du courant [52]. Une discussion complète est menée dans l'article de revue écrit par Wiesendanger [52] en 2009. Pour l'heure, les pointes utilisées en routine pour les mesures de SPSTM/SPSTS sont non-magnétiques en volume et recouvertes d'un film

mince de matériau magnétique. La direction d'aimantation du film mince est censée dépendre du matériau déposé sur la pointe et ainsi déterminer la sensibilité à une aimantation dans le plan (par exemple pointe Fe/W) ou hors-plan (Cr/W) comme le montre la figure 2.11. La réalité n'est pas aussi simple. L'orientation du spin total du dernier atome de l'apex peut par exemple être perpendiculaire à l'aimantation du film magnétique (BODE *et al.* [144], 2001).

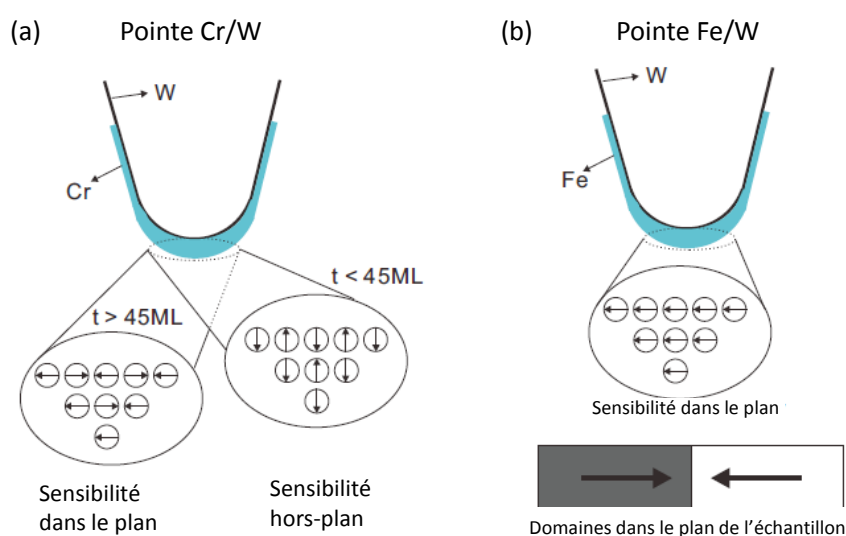


FIGURE 2.11 – (a) : idéalisation du magnétisme de la pointe pour le cas d'un film de Cr/W. Une sensibilité dans le plan ou hors-plan peut-être obtenue en fonction du nombre t de monocouches (ML) déposées. (b) : cas d'une pointe Fe/W. Nous n'avons utilisé que ce type de pointe. La réalité est certainement plus compliquée : il est par exemple possible d'obtenir un contraste magnétique sur un échantillon de Cr(001) avec une pointe en W, après un pulse en tension (technique standard pour modifier l'apex de la pointe) ou une indentation dans la surface, événements qui sont susceptibles d'arracher des atomes de Cr vers la pointe, qui place clairement dans le régime $t < 45$ ML i.e. une sensibilité hors-plan, or la surface de Cr(001) présente une aimantation dans le plan : cette configuration est incompatible avec la modélisation présentée ici. Figure modifiée d'après MEIER [145].

2.3.2 Modélisation de la spectroscopie tunnel polarisée en spin

2.3.2.1 Courant tunnel polarisé en spin

Les expressions données pour le courant tunnel et la conductance différentielle sont valables quand au plus une des deux électrodes est magnétique. Une dérivation adaptée au SPSTM partant du modèle de SLONCZEWSKI [12] (1989), lui-même inspiré du modèle de JULLIÈRE [8] (1975) qui traitaient tous les deux de jonctions planes, a été faite par WORTMANN *et al.* [146] (2001) et

Wiesendanger [52]. La grandeur commune à tous ces modèles est la polarisation de spin $P(E)$ définie en fonction des densités d'états $\rho_\sigma(E)$ où $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$ représente les deux valeurs possibles du spin de l'électron, dans le cadre du modèle du magnétisme de bande utilisé pour les métaux magnétiques d (magnétisme itinérant, modèle de Stoner [147], figure 2.12) :

$$P(E) = \frac{\rho_\uparrow(E) - \rho_\downarrow(E)}{\rho_\uparrow(E) + \rho_\downarrow(E)} \quad (2.17)$$

Le résultat que nous retenons pour le courant tunnel induit par une différence de potentiel V dans une jonction séparant deux électrodes de polarisation P_t et $P_s(V, \vec{r}_0)$ et d'aimantations \vec{m}_t et \vec{m}_s formant un angle $\theta = (\vec{m}_t, \vec{m}_s)$, avec pour la pointe (indice t , position \vec{r}_0) une DOS ρ_t et une polarisation P_t indépendantes de l'énergie s'écrit :

$$I(V, \vec{r}_0, \theta) \propto \rho_t \cdot \rho_s(V, \vec{r}_0) \cdot [1 + P_t \cdot P_s(V, \vec{r}_0) \cdot \cos\theta] \quad (2.18)$$

où

$$\rho_s(V, \vec{r}_0) \propto \int_0^{eV} \left[\rho_\uparrow^s(E + E_F, \vec{r}_0) + \rho_\downarrow^s(E + E_F, \vec{r}_0) \right] dE \quad (2.19)$$

et

$$P_s(V, \vec{r}_0) \propto \int_0^{eV} \frac{1}{\rho_s(V, \vec{r}_0)} \left[\rho_\uparrow^s(E + E_F, \vec{r}_0) - \rho_\downarrow^s(E + E_F, \vec{r}_0) \right] dE \quad (2.20)$$

On reconnaît dans l'expression 2.18 l'équation 2.4 modulée par un terme dépendant à la fois de la polarisation des électrodes (on retrouve cette dépendance dans le modèle de Stoner, figure 2.12) et de l'angle formé par les aimantations des électrodes. Cette modulation en $\cos\theta$ peut être rapprochée de son analogue optique (loi de Malus) où les électrodes magnétiques jouent ici le rôle de polariseur/analyseur du courant d'électrons.

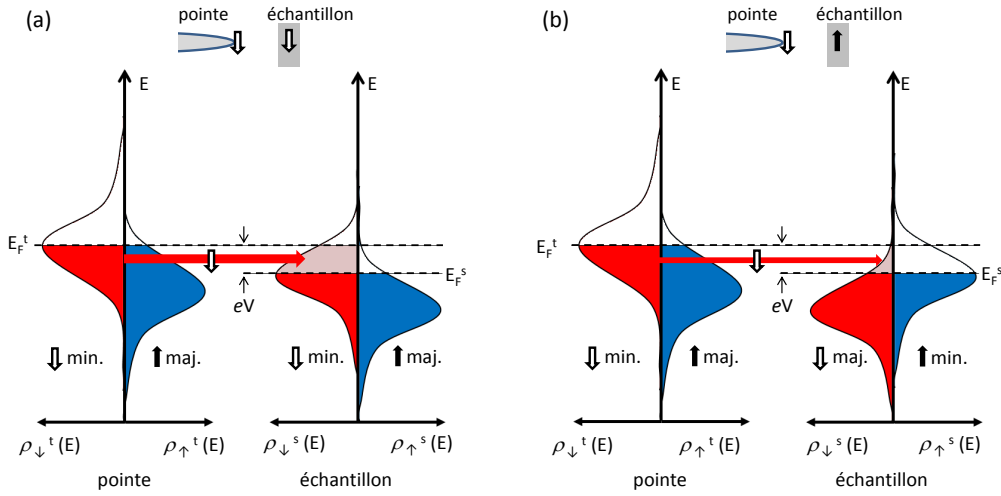


FIGURE 2.12 – Schéma inspiré du modèle de Stoner pour interpréter la magnétorésistance tunnel. (a) : configuration parallèle. Les électrons transmis de façon élastique (i.e. ici qui conservent leur spin, ce qui est une hypothèse raisonnable dans le cas de la transmission tunnel dans le vide aux basses tensions) disposent de plus d'états vides et la probabilité de transmission est plus grande que dans la configuration antiparallèle (b). Notons que le décalage en énergie des bandes \uparrow et \downarrow est typiquement de l'ordre de l'eV. On a représenté le cas d'un seul canal de spin (bande minoritaire de la pointe, \downarrow). L'épaisseur des flèches symbolise l'intensité du courant tunnel dans le canal. La zone rouge pâle dans les états vides de l'échantillon représente les états disponibles pour les électrons tunnel issus d'un processus élastique.

2.3.2.2 Spectroscopie tunnel polarisée en spin

WORTMANN *et al.* [146] (2001) ont également dérivé l'expression suivante pour la spectroscopie tunnel résolue en spin :

$$\frac{dI}{dV}(V, \vec{r}_0, \theta) \propto \rho_t(E_F) \cdot \rho_s(E_F + eV, \vec{r}_0) \cdot [1 + P_t(E_F) \cdot P_s(E_F + eV) \cdot \cos\theta] \quad (2.21)$$

Cette expression néglige la dépendance en énergie de la DOS polarisée en spin de la pointe et n'est donc valable qu'aux basses tensions. A plus haute tension, des termes additionnels s'ajoutent comme pour le cas du STM moyenné en spin. En mode courant constant, contrairement à la spectroscopie tunnel non polarisée en spin, un artefact doit être pris en compte : lorsqu'un spectre dI/dV est mesuré sur un domaine où la DOS est supérieure à celle d'un domaine d'aimantation opposée, la distance pointe-surface sera plus grande car le courant détecté sera plus grand et la boucle de rétroaction va éloigner la pointe pour ramener le courant à sa valeur de consigne (voir par exemple KUBETZKA *et al.* [148], 2003). Il s'agit de l'effet topographique présenté figure 2.10. Les spectres sont donc mesurés à des distances différentes sur des domaines d'aimantation différente et ne peuvent pas être directement comparés. Un exemple de correction de cet artefact est donné dans la section 2.3.3.2.

2.3.3 Mise en oeuvre expérimentale

2.3.3.1 Préparation des pointes SPSTM

La préparation des pointes Fe/W que nous avons utilisées est relativement simple. Un fil de tungstène est affiné par électrolyse dans une solution de potasse et fournit une pointe STM classique, dont l'apex s'oxyde rapidement à l'air. Elle est introduite dans la chambre de préparation puis chauffée résistivement par contact avec une électrode en tantale pour évaporer la couche d'oxyde et les contaminants. Cette étape est nécessaire mais arrondit l'apex. On procède après le refroidissement au dépôt de quelques dizaines de monocouches de Fe sur la pointe par sublimation d'un barreau de fer. Après dépôt, la pointe n'est plus chauffée. Le film déposé est donc nécessairement rugueux et polycristallin, contrairement à l'idéalisation de la figure 2.13(c). Un travail de calibration délicat a été réalisé par l'équipe STM pour obtenir le contraste magnétique sur le système test Cr(001) qui est présenté dans la section suivante.

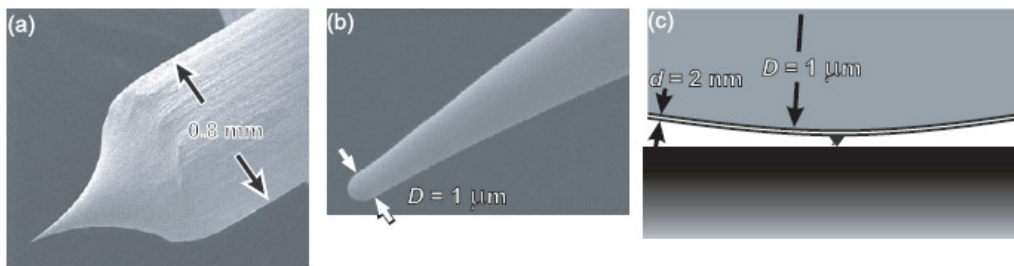


FIGURE 2.13 – (a) : image en microscopie électronique à balayage (MEB) d'une pointe W affinée par attaque électrolytique et après chauffage résistif (>2200 K). (b) : image MEB de l'apex de la pointe. (c) : schéma idéalisé, à l'échelle, montrant le rapport de l'épaisseur du film magnétique par rapport au rayon de courbure de l'apex. Une petite protrusion du film magnétique est nécessaire à l'obtention simultanée de la résolution spatiale du STM et de la sensibilité au spin. Cette double condition fait toute la difficulté du SPSTM. Figure extraite de BODE [149].

2.3.3.2 Exemple du Cr(001) et du Cr/Cr(001)

Nous avons vu dans la section 2.3.1 que le Cr(001) présentait un ordre antiferromagnétique topologique dans la direction [001], *i.e.* que les spins des atomes d'un plan (001) sont couplés ferromagnétiquement, et antiferromagnétiquement avec le plan suivant. Un cristal ne pouvant être clivé parfaitement sur de grandes distances, des terrasses séparées par des marches monoatomiques sont observables sur des distances typiques d'une centaine de nm et sont assimilables à des domaines d'aimantation définie et opposée. Pour

illustrer la spectroscopie tunnel polarisée en spin, nous résumons ici des résultats obtenus par l'équipe STM sur le système Cr/Cr(001) [LAGOUTE *et al.* [141], 2011].

La figure 2.14(a) montre une image «composite» de la surface de Cr(001) nue, où la topographie est codée artificiellement en trois dimensions par un effet d'ombrage et les valeurs de conductance différentielle locale à 100 mV et 500 pA sont codées en couleur (croissantes du foncé au clair). Une paire de dislocations vis montre qu'il s'agit bien d'un contraste magnétique : le changement continu des valeurs dI/dV ne peut être associé qu'à une rotation progressive de la direction d'aimantation le long des parois de domaine correspondantes. Ce type de défauts est courant sur la surface Cr(001). Les spectres en trait plein de la figure 2.14(b) sont des moyennes de plusieurs spectres mesurés au-dessus de la surface sur des zones d'aimantation opposée.

Comme nous l'avons évoqué dans la section 2.3.2.2, les spectres en trait plein ne peuvent être comparés. On pourrait voir un contraste magnétique par exemple à -1 V. L'image topographique permet de connaître la différence des distances pointe-surface obtenues au mêmes valeurs de consigne courant-tension en boucle fermée, qui est ici de $\Delta z = 0.2 \text{ \AA}$. Notons que la distance pointe surface est une fonction des valeurs de consigne et qu'il est délicat de connaître la distance absolue entre l'apex et la surface alors qu'il est plus simple d'accéder à ses variations. Le spectre en tirets correspond au spectre rouge qu'on aurait obtenu à la distance qu'avait la pointe par rapport à la surface lors de la mesure du spectre noir. Cette correction a été faite numériquement en utilisant en première approximation la dépendance exponentielle du courant à la distance et une valeur du travail de sortie⁴ $\phi \approx 5 \text{ eV}$, en multipliant le spectre par un facteur $\exp(-\alpha\sqrt{\phi}\Delta z)$ où $\alpha \approx 0.5 \text{ eV}^{-1/2} \cdot \text{\AA}^{-1}$, soit 0.64. Cette correction montre que sur de grands intervalles de tension, le contraste magnétique dans les conductances différentielles est bien un artefact lié au mode courant constant en SPSTM. Le mode CITS décrit dans la section 2.1.2 permet de contourner cet artefact en se plaçant à tension de consigne où il n'y a pas de contraste magnétique (par exemple à -1 V ici) : les cartes de conductances à différentes tensions seront donc mesurées le long de profils topographiques identiques pour les deux types de terrasses.

La figure 2.14(c) montre une image composite topographie/conductance différentielle résolue en spin à 100 mV et 500 pA après un dépôt à 250°C de quelques dizaines de monocouche de chrome d'une pureté équivalente à celle du volume de l'échantillon. On observe une croissance de plots multicouches qui coalescent de façon désordonnée. Cette image montre que l'ordre antiferromagnétique dans la direction [001] est préservé. La quantité d'impureté reste à peu près la même que sur la surface nue (voir les spectres Auger de la

4. Le travail de sortie dépend à la fois de la nature du métal mais aussi du plan de clivage.

figure 2.9) et n'empêche pas non plus d'imager le contraste magnétique.

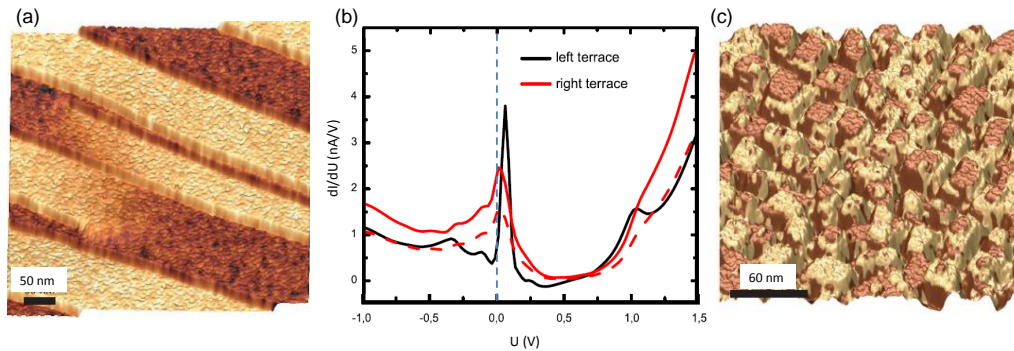


FIGURE 2.14 – (a) : image topographique codée en couleurs avec les valeurs $dI/dV(\sigma)$ locales de la surface Cr(001). On voit la forte corrugation désordonnée qui résulte de la contamination de surface. Deux dislocations vis sont visibles. (b) : spectres tunnel résolus en spin mesurés sur deux terrasses adjacentes (point de consigne 1 V, 500 pA). Le spectre en pointillé est obtenu en corrigeant l'artefact de distance pointe-surface lié au mode courant constant en SPSTM (voir le texte). (c) : image topographique codée en couleurs avec les valeurs $dI/dV(\sigma)$ locales après dépôt de quelques dizaines de monocouches de Cr sur le Cr(001). Figures extraites de [141].

Dans le chapitre 5, nous montrerons des résultats de spectroscopie tunnel résolue en spin sur des molécules uniques de C_{60} déposées sur une surface de Cr(001).

2.4 Annexe

Nous donnons ici le calcul détaillé des fonctions d'élargissement instrumentales car il n'existe nulle part dans la littérature, et est loin d'être trivial. Dans l'article de KLEIN *et al.* [140], le résultat est donné tel quel pour des raisons évidentes de place. Jean Klein fait partie de l'équipe STM et nous a donné une ébauche de calcul⁵.

2.4.1 Calcul détaillé de la première harmonique

Le courant tunnel induit par une tension V_0 , modulée par un signal sinusoïdal $V \equiv v \cos \omega t$ s'écrit en fonction du temps :

$$I(t) = f(V_0 + v \cos \omega t) \quad (2.22)$$

5. Pour l'anecdote, c'est Pierre Aigrain qui a crayonné rapidement ce calcul lors d'un passage éclair dans le Laboratoire du Groupe de Physique des Solides de l'ENS où travaillait Jean Klein à l'époque.

On suppose cette fonction développable en série de Fourier. La fonction I est paire en t , donc le coefficient en sinus est nul (on pose $\omega T = 2\pi$) :

$$I_\omega = \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(V_0 + V) \cos \omega t dt \quad (2.23)$$

$$I_\omega = \frac{4}{T} \int_0^{T/2} f(V_0 + V) \cos \omega t dt$$

par parité de l'intégrand.

Par intégration par parties, avec $f' \equiv df/dV$:

$$I_\omega = \frac{4}{T} \left[\frac{1}{\omega} \sin \omega t f(V_0 + V) \right]_0^{T/2} - \frac{4}{T} \int_0^{T/2} \frac{1}{\omega} \sin \omega t f'(V_0 + V) dV$$

$$I_\omega = \frac{2}{\pi} \int_{-v}^v \sin \omega t f'(V_0 + V) dV$$

or $\sin \omega t = \frac{1}{v} \sqrt{v^2 - V^2}$ donc

$$I_\omega = \frac{2}{\pi v} \int_{-v}^v \sqrt{v^2 - V^2} f'(V_0 + V) dV$$

En posant

$$\Phi_\omega(V) = \frac{2}{\pi v} \sqrt{v^2 - V^2} \quad (2.24)$$

comme fonction instrumentale, nulle pour $|V| > v$, le coefficient de la première harmonique apparaît comme le produit de convolution de cette fonction avec la dérivée du courant $f'(V_0 + V) = \frac{dI}{dV}(V_0 + V)$:

$$I_\omega = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_\omega(V) f'(V_0 + V) dV$$

i.e.

$$I_\omega = \left[\Phi_\omega * \frac{dI}{dV} \right] (V_0) \quad (2.25)$$

2.4.2 Calcul détaillé de la deuxième harmonique

La fonction I est paire en t , donc le coefficient en sinus est nul :

$$I_{2\omega} = \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(V_0 + V) \cos 2\omega t dt \quad (2.26)$$

et la deuxième harmonique s'écrit $I_{2\omega} \cos(2\omega t)$. Puisque l'intégrand est pair en t :

$$I_{2\omega} = \frac{4}{T} \int_0^{T/2} f(V_0 + V) \cos 2\omega t dt$$

Une première intégration par parties donne

$$I_{2\omega} = \frac{4}{T} \left[f(V_0 + V) \frac{1}{2\omega} \sin 2\omega t \right]_0^{T/2} - \frac{4}{T} \int_{V(0)}^{V(T/2)} \frac{1}{2\omega} \sin 2\omega t f'(V_0 + V) dV$$

$$I_{2\omega} = \frac{4}{T} \int_{-v}^v \frac{1}{2\omega} \sin 2\omega t f'(V_0 + V) dV$$

On a $dV = -\omega v \sin \omega t dt$ et $t = \frac{1}{\omega} \arccos \frac{V}{v}$ donc :

$$I_{2\omega} = \frac{1}{\pi} \int_{T/2}^0 \sin 2\omega t f'(V_0 + V) (-\omega v \sin \omega t) dt$$

On pose $y = \omega t$, donc :

$$I_{2\omega} = \frac{2v}{\pi} \int_0^\pi \sin^2 y \cos y f'(V_0 + V) dy$$

On pose $x = \sin y = \sin \omega t$, donc $dx = \cos y dy$. On sépare l'intégrale sur deux intervalles $[0, \pi/2]$ (sin bijective croissante), $[\pi/2, \pi]$ (sin bijective décroissante : on inverse les bornes) pour mener l'intégration :

$$I_{2\omega} = 2 \cdot \frac{2v}{\pi} \int_0^1 x^2 f'(V_0 + V) dx$$

Seconde intégration par parties :

$$I_{2\omega} = \frac{4v}{\pi} \left[\frac{1}{3} x^3 f'(V_0 + V) \right]_0^1 - \frac{4v}{\pi} \int_v^0 \frac{1}{3} x^3 f''(V_0 + V) dV$$

puisque $V = v \cos \omega t = v \sqrt{1 - x^2}$. Donc

$$I_{2\omega} = \frac{4v}{3\pi} f'(V_0) + \frac{4v}{\pi} \int_0^v \frac{1}{3} x^3 f''(V_0 + V) dV$$

$$I_{2\omega} = \frac{4v}{3\pi} \frac{dI}{dV}(V_0) + \frac{4v}{3\pi} \int_0^v \sin^3 \omega t f''(V_0 + V) dV$$

On a $V^2 = v^2(1 - \sin^2 \omega t)$ donc $\sin^3 \omega t = \frac{1}{v^3} [v^2 - V^2]^{3/2}$:

$$I_{2\omega} = \frac{4v}{3\pi} \frac{dI}{dV}(V_0) + \frac{4}{3\pi v^2} \int_0^v [v^2 - V^2]^{3/2} f''(V_0 + V) dV$$

$$I_{2\omega} \sim \frac{4}{3\pi v^2} \int_0^v [v^2 - V^2]^{3/2} f''(V_0 + V) dV$$

en négligeant $\frac{4v}{3\pi} \frac{dI}{dV}(V_0)$ devant le second terme. On a

$$I_{2\omega} \sim \frac{2}{3\pi v^2} \int_{-v}^v [v^2 - V^2]^{3/2} f''(V_0 + V) dV$$

si l'intégrand est pair en V . Si la quantité mesurée expérimentalement s'écrit [140] :

$$F'' = \frac{4I_{2\omega}}{\nu^2}$$

alors

$$F'' = \frac{8}{3\pi\nu^4} \int_{-\nu}^{\nu} [\nu^2 - V^2]^{3/2} f''(V_0 + V) dV$$

On pose

$$\Phi_{2\omega}(V) = \frac{8}{3\pi\nu^4} [\nu^2 - V^2]^{3/2} \quad \text{pour } |V| < \nu, \text{ et nulle ailleurs} \quad (2.27)$$

donc

$$F''(V_0) = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{2\omega}(V) f''(V_0 + V) dV$$

i.e.

$$F''(V_0) = \left[\Phi_{2\omega} * \frac{d^2 I}{dV^2} \right] (V_0) \quad (2.28)$$

SPECTROSCOPIE D'UN ADATOME KONDO DANS UN ENVIRONNEMENT FERROMAGNÉTIQUE : Co/Fe/Au(111)

3.1 Introduction et motivations

Le caractère paradigmatique de l'effet Kondo dans la Physique des électrons fortement corrélés a été évoqué dans le chapitre 1, section 1.2.2. Outre son intérêt fondamental, une connaissance approfondie d'un tel effet, susceptible de survenir dans des nanostructures magnétiques¹ couplées à des contacts métalliques, est indispensable en amont d'éventuelles applications. Le travail expérimental présenté dans ce chapitre porte sur un système-modèle pour le transport en régime Kondo dans un environnement magnétique à l'échelle atomique. Ce sujet a motivé en 2009 deux articles théoriques (PATTON *et al.* [150] en 2007 et SERIDONIO *et al.* [151] en 2009) qui anticipaient des résultats expérimentaux en spectroscopie à effet tunnel polarisée en spin sur des systèmes analogues à celui présenté ici, sur un adatome Kondo unique mais dans des régimes de couplages relatifs sonde-adatome-substrat différents. Ce chapitre est avant tout destiné à délivrer un message expérimental sur un système Kondo original non proposé par ces théoriciens, qui étudie la signature d'un atome Kondo hybridé sur une surface métallique non magnétique en spectroscopie tunnel où la pointe du STM est magnétique (voir la figure 3.1(a)) ; l'analogie tient à ce que la polarisation de spin du cou-

1. au moins à basse température, qui reste une condition souvent indispensable aux mesures et/ou à la stabilité structurale et magnétique des édifices nanométriques étudiés pour la spintronique.

rant tunnel peut aussi bien provenir de l'électrode de surface, ce qui est le cas ici, où les îlots de fer jouent le rôle de polariseur de spin, mais aussi de la pointe dans le cas où celle-ci serait préparée pour injecter ou recueillir une majorité d'électrons de spin donné. Dans le cas du système présenté ici, il est important de noter que l'étude expérimentale a été menée avec une pointe STM non-magnétique en tungstène, *i.e.* en l'absence d'«analyseur». La configuration en SP-STM proposée par PATTON *et al.* [150] et SERIDONIO *et al.* [151] n'a à notre connaissance pas encore été étudiée expérimentalement : seul un article de 2010 (NÉEL *et al.* [152]) présente une étude expérimentale de l'effet Kondo en «STM en mode contact» avec une pointe en fer, sur des adatoms de cobalt sur Cu(111), dans lequel les spectres dI/dV en régime tunnel montrent une résonance Fano-Kondo élargie mais non dédoublée. Ce résultat diffère des observations faites dans des publications antérieures mentionnant toutes, à l'exception d'une d'entre elles (CALVO *et al.* [105], 2009), un dédoublement de la résonance Fano-Kondo (voir les références citées dans [152]) en présence d'un champ magnétique extérieur ou d'un champ d'échange.

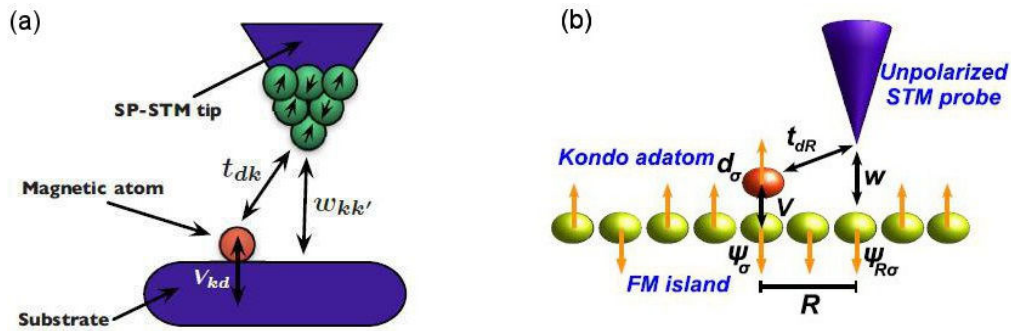


FIGURE 3.1 – (a) : configuration étudiée dans les références [150] et [151] (figure extraite de [150]). (b) : configuration étudiée dans [153] (figure extraite de [153]).

L'originalité du système réside ici dans le couplage d'un atome de cobalt, magnétique dans son état isolé², adsorbé sur un plot de fer d'épaisseur monoatomique, auto-organisé sur une surface d'Au(111), dont le magnétisme sera présenté dans la section 3.2.2. Cet atome supposé magnétique lorsqu'il est adsorbé sur Fe/Au(111) – c'est pourquoi nous le qualifions d'adatome Kondo – se trouve donc dans un régime de couplage «fort» (hybridation) avec un substrat supposé ferromagnétique, et de couplage «faible» (régime tunnel) avec la pointe non-magnétique du STM. Il n'est pas *a priori* évident de savoir comment va se coupler le spin porté par l'atome de Co, avec celui des atomes de fer dans une image de magnétisme localisé, ou avec les électrons *s-p* délocalisés dans une image plus classique pour un cristal de fer (ferromagnétique décrit par la théorie du magnétisme itinérant). Dans le premier cas,

2. structure électronique de l'état fondamental isolé $[Ar]3d^74s^2$, juste après le fer dans la série 3*d*. Ces deux éléments, comme le nickel, sont ferromagnétiques sous forme cristalline dans leur phase ordinaire. Les électrons *d* sont responsables du magnétisme mais participent également aux bandes de conduction (magnétisme itinérant)

on s'attend plutôt à un couplage ferromagnétique incompatible avec un effet Kondo, contrairement au second cas où les électrons de conduction sont susceptibles de se coupler antiferromagnétiquement avec l'impureté et éventuellement donner naissance à un état Kondo si la température Kondo du système est grande devant celle de l'échantillon (~ 5 K). Cette compétition entre couplages est discutée dans la référence CALVO *et al.* [105], où les auteurs justifient par des calculs DFT leur observation d'un effet Kondo dans des contacts atomiques monométal (Fe, Co, Ni) par la domination du terme d'échange antiferromagnétique entre électrons sp et le moment magnétique du nanocontact (moment porté par une orbitale d , localisé et intensifié par la faible coordinence de l'atome dans cette configuration), sur les termes d'échanges ferromagnétiques $sp-d$ et $d-d$.

Nous avons utilisé un modèle phénoménologique dérivé de la théorie de la résonance Fano simple pour le signal STS d'un adatome Kondo couplé à un bain électronique non polarisé de spin, évoquée au chapitre 1, pour ajuster les spectres dI/dV . Nous présenterons le modèle utilisé dans la section 3.4 et les grandeurs extraites de ces ajustements dans les sections 3.4.3 et 3.5. La publication d'un article présentant nos résultats (KAWAHARA *et al.* [120], 2010) a suscité une étude théorique du groupe de Shelykh (Seridonio *et al.*) reprenant notre configuration (figure 3.1(b)) et les résultats de CALVO *et al.* [105], étude dont nous évoquerons l'analyse (SERIDONIO *et al.* [153], 2011) dans la section 3.6.

3.2 Présentation du système Fe/Au(111)

La croissance auto-organisée des plots de fer sur la surface d'Au(111) est bien maîtrisée (VOIGTLÄNDER *et al.* [154], 1991 ; STROSCIO [155] *et al.*, 1992) et fournit des nano-plots magnétiques faiblement dispersés en taille qui se prêtent bien à cette étude. Nous présentons ici succinctement la surface d'or, la structure et le magnétisme de ces plots de Fe/Au(111).

3.2.1 La surface d'Au(111) et l'auto-organisation des îlots de Fe

Nous avons utilisé un échantillon d'or monocristallin (cfc) coupé selon un plan dense (111) qui présente donc une maille hexagonale 2D avant la reconstruction, qui intervient pour l'or dès la température ambiante. Il s'agit d'une reconstruction ($22 \times \sqrt{3}$) qui présente de plus une surstructure dite «en chevrons», selon un réseau rectangulaire non régulier $\lambda \times \Lambda$ de noeuds, comme le montre la figure 3.2(a), où l'on voit les deux types de coudes alternant (*bulge in* au centre, *bulge out* aux extrémités, voir la figure 3.2(b)). Les lignes de discommensuration séparent des zones de sites alternativement hcp et cfc (BARTH *et al.* [156], 1990) disponibles pour un dépôt ultérieur. Un état de surface de

Shockley (CHEN *et al.* [157], 1998) d'énergie caractéristique facilite le contrôle de l'état électronique de la pointe avant les mesures. Cela est d'autant plus important ici que l'amplitude et la largeur du signal dI/dV de la signature du dédoublement de la résonance Kondo sont faibles, de l'ordre de la centaine de pA/V et de la dizaine de mV respectivement. Les distances interatomiques varient à l'échelle d'un paramètre de maille sur les coudes de la reconstruction (la référence BULOU *et al.* [158] évoque une grande inhomogénéité structurale sur les coudes, et cite des valeurs calculées par dynamique moléculaire de 2.65 à 2.86 Å, d'après BULOU & GOYHENEX [159], 2002).

La surface d'Au(111) est préparée sous ultra-vide par quelques cycles de bombardement ionique à l'argon suivi d'un recuit à 500°C. Cette préparation est facile et l'on dispose rapidement d'une surface exempte d'impuretés sur de grandes distances, constituée de terrasses de hauteur monoatomique d'une largeur typique d'une centaine de nanomètres. Quand l'échantillon est revenu à température ambiante, on procède au dépôt de fer par sublimation dans la chambre de préparation. Les deux types de noeuds de la reconstruction sont des zones préférentielles de nucléation des plots : lors du dépôt d'atomes de fer à température ambiante, on observe la croissance d'îlots en forme de triangles tronqués [155], rarement réguliers, monocouches tant que le taux de couverture reste inférieur à environ un tiers de monocouche (BULOU *et al.* [158], 2004), voir la figure 3.3 (a).

L'échantillon de Fe/Au(111) est ensuite transféré dans la chambre du STM et refroidi à ~5 K, puis on procède au dépôt de cobalt par sublimation. La diffusion des atomes sur la surface étant gelée à cette température, les atomes de Co restent isolés les uns des autres (voir la figure 3.3 (b)).

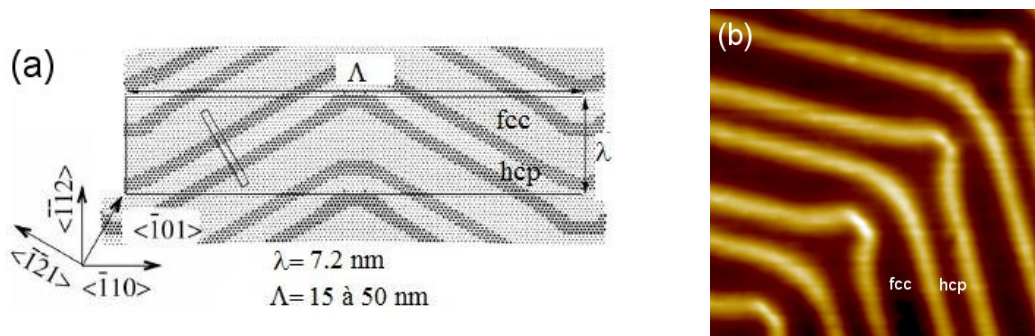


FIGURE 3.2 – (a) : simulation par dynamique moléculaire de la reconstruction en chevrons de la surface Au(111)(extrait de BULOU et al. [158], 2004). (b) : image STM ($22 \times 22 \text{ nm}^2$) de la surface Au(111) reconstruite montrant les coudes bulge out.

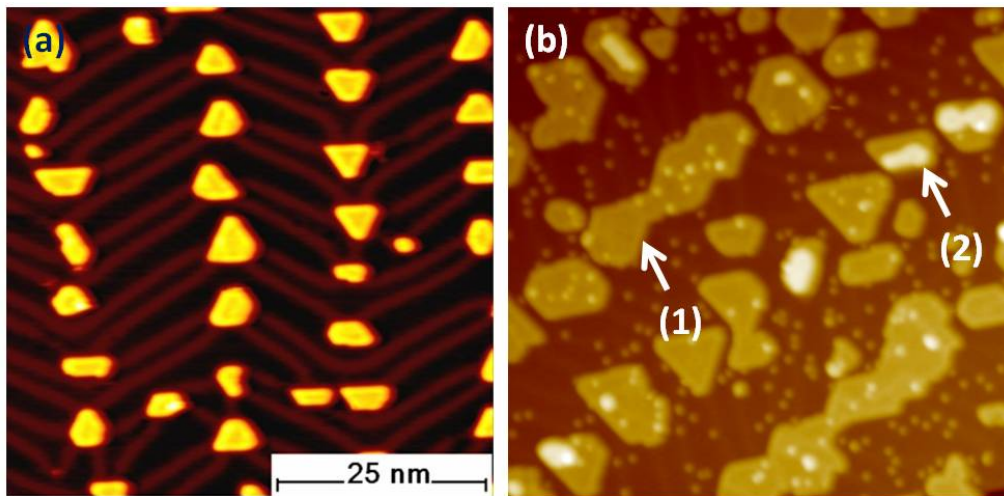


FIGURE 3.3 – (a) : image topographique des plots de Fe sur Au(111). On y distingue les lignes de discommensuration, qui comportent également des défauts par rapport à la structure idéale, et une dispersion typique de taille et de forme des îlots aux taux de couverture employés pour cette étude (entre 0,1 et 0,3 monocouches). (b) : image STM ($51 \times 51 \text{ nm}^2$) du système Co/Fe/Au(111) illustrant le début de la coalescence du Fe/Au(111) donnant naissance à des structures filaires (1), et la croissance locale de bicouches (2) à un taux de déposition supérieur à environ 0.35 monocouches. Des atomes uniques de Co sont visibles sur l'image, leur dépôt a été effectué à froid après celui du fer à température ambiante.

3.2.2 Magnétisme des îlots de Fe/Au(111)

Considérations générales – A la pression atmosphérique et à la température ambiante, un monocristal de fer est cubique centré et ferromagnétique (fer α , bcc, moment magnétique/atome $m = 2.2 \mu_B$). Chauffé à la pression atmosphérique, il devient paramagnétique au-delà de sa température de Curie ($\sim 771^\circ\text{C}$, fer β , bcc) puis à $\sim 912^\circ\text{C}$ il adopte une structure cubique face centrée antiferromagnétique (fer γ , fcc)³, avec une grande sensibilité du moment magnétique par atome à la distance interatomique (moment instable, TRÉMOLET DE LACHEISSERIE *et al.* [147]). La présence d'autres atomes peut donner naissance à d'autres ordres magnétiques : la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, spinelle inverse) présente par exemple un réseau de fer ferrimagnétique ($\bar{m} = 1.25 \mu_B$). De nombreuses études expérimentales et théoriques traitent de l'ordre magnétique des différentes phases du fer et concluent à un comportement complexe vis-à-vis de l'ordre cristallographique et des paramètres de maille qui le décrivent (voir par exemple MORUZZI *et al.* [160], 1989; ZHOU *et al.* [161], 1995; MARCUS *et al.* [162], 1999).

3. Peu avant sa température de fusion ($\sim 1538^\circ\text{C}$), à $\sim 1394^\circ\text{C}$ il redevient bcc (fer δ). A la température ambiante, il adopte une structure hexagonale compacte (fer ϵ , hcp) à haute pression (transition vers 13 GPa).

Cette dépendance sensible de l'ordre magnétique à l'ordre cristallographique et aux éléments environnants se retrouve à l'échelle d'un paramètre de maille et en particulier dans le cas de couches minces de fer sur divers substrats, comme l'illustrent ces quelques exemples, parmi de nombreux autres :

- (i) Le léger désaccord de maille à l'interface entre une couche de fer sur Cu(100) confère à une monocouche de fer en empilement cfc un ordre antiferromagnétique (KIEF & EGELHOFF [163], 1993).
- (ii) Le SP-STM a été utilisé en 2005 pour imager directement un ordre antiferromagnétique à longue distance sur une monocouche de Fe sur W(001) avec un axe facile hors plan (KUBETZKA *et al.* [164]), alors qu'une monocouche de Fe sur W(110) reste ferromagnétique avec une aimantation dans le plan (ELMERS & GRADMANN [165], 1990).
- (iii) Une seconde couche de fer sur W(001) rétablirait l'ordre ferromagnétique (ELMERS & HAUSCHILD [166], 1994).
- (iv) Sur la monocouche de Fe/W(110) déjà citée, plusieurs orientations de paroi séparant des domaines antiferromagnétiques coexistent et l'ordre magnétique varie de façon différente selon l'orientation de la paroi, et ceci à l'échelle d'un paramètre de maille (BODE *et al.* [167], 2006).

L'ordre magnétique local et le moment magnétique par atome au sein de couches minces de fer dépend donc finement à la fois de l'empilement qu'il adopte sur un substrat donné et du couplage qui en résulte dans son environnement immédiat. Ces considérations sont de première importance pour interpréter les résultats expérimentaux puisque dans notre cas nous devons considérer l'ordre structural et magnétique du substrat à l'échelle atomique. L'état de spin de l'adotome peut en dépendre très sensiblement et les conséquences de cet état de spin et de la géométrie d'adsorption sur la formation d'un état Kondo peuvent être drastiques. Deux articles théoriques récents (LUCIGNANO *et al.* [168] et GENTILE *et al.* [114], 2009) évoquent l'existence possible d'un couplage ferromagnétique des électrons de conduction du métal-hôte avec l'impureté magnétique, et donc l'absence d'écrantage menant à l'effet Kondo. Dans la référence [168], deux géométries d'hybridation d'un atome de nickel sur une chaîne d'atomes d'or sont considérées : le Ni en position *bridge*, où il serait dans un état de spin 1/2, et en position de substitution dans la chaîne, où il serait dans un état de spin 1. Combinant DFT (n'incluant pas les effets de forte corrélation entre électrons de conduction) et NRG (qui les inclue) dans le cadre du modèle d'Anderson, les auteurs trouvent pour le Ni *bridge* un état singulet, caractéristique de l'effet Kondo classique («antiferromagnétique») ⁴, alors que pour le Ni en substitution, l'état résultant serait un triplet. Ces prédictions de ce qu'il appellent un «effet Kondo ferromagnétique» vont au-delà de notre étude, mais soulignent la nécessité de bien connaître la géométrie et le magnétisme du système à l'échelle ato-

4. et une forme de résonance Fano pour la conductance en fonction de la tension.

mique pour interpréter des mesures signalant la présence d'un effet Kondo. C'est pourquoi nous nous penchons maintenant sur l'intrication fine entre l'ordre géométrique et magnétique, qui a été très étudiée dans le cas de Fe.

Structure et magnétisme des îlots de Fe/Au(111) Les îlots de fer se situant aux noeuds de la reconstruction d'Au(111) où l'empilement est complexe, voire localement désordonné (voir par exemple [159], CHADO *et al.* [169], 2004, TOULEMONDE *et al.* [170], 2004), l'ordre cristallographique des plots ne peut sans doute pas être simplement interprété comme résultant d'une croissance strictement pseudomorphe. On voit en effet sur la figure 3.3 des îlots typiques qui recouvrent à la fois les coudes de la reconstruction et des zones de sites hcp et cfc. Les données de la littérature sont rapidement rappelées ici en préambule des résultats expérimentaux.

Le magnétisme de nanostructures est difficile à étudier, comme le montrent de nombreuses données contradictoires en fonction de la technique utilisée (voir par exemple [166]). L'intrication de l'ordre structural et de l'ordre magnétique peut aider à l'élucider, mais les techniques les mieux maîtrisées sont des techniques donnant des valeurs moyennes sur un très grand nombre de nanoplots, extrapolées avec un certain nombre d'hypothèses à l'échelle atomique. Nous présentons ici rapidement les premières connaissances structurales publiées par VOIGTLÄNDER *et al.* [154] en 1991 puis par STROSCIO [155] en 1992, et des études structurales et magnétiques par des techniques moyennantes en 2001 par OHRESSER *et al.* [171] et BULOUE *et al.* [158] en 2004.

La croissance des plots de Fe/Au(111) a été étudiée pour la première fois en STM par Voigtländer *et al.* en 1991. Il trouve une hauteur constante des plots et en déduit que le fer croît «de façon cohérente» avec le substrat et selon un empilement cfc, en comparaison avec des plots de Co/Au(111) qui présentent une corrugation détectable [154] qui signalerait la présence de dislocations. Les auteurs ne présentent pas d'images de résolution atomique sur les plots. Ils argumentent enfin en faveur d'une aimantation hors-plan avant 3 MC puis dans le plan après (*i.e.* à la transition cfc/bcc), sans présenter de mesures magnétiques, en se basant sur une comparaison avec des mesures magnétiques ayant montré une telle transition sur des multicouches (<3 MC de Fe) de Au/Fe/Au(111) (LUGERT & BAYREUTHER [172], 1989). En 1992, STROSCIO [155] présente des images de résolution atomique sur les plots (figure 3.4), et y voit un réseau cfc, avec une détermination du paramètre de maille de $2.88 \pm 0.1 \text{ \AA}$ (c'est-à-dire avec une incertitude supérieure à la précision de la mesure). Il est clair sur cette image que le réseau n'est pas strictement ordonné et présente des sites inéquivalents.

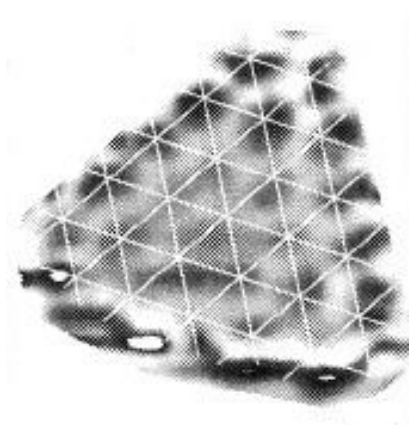


FIGURE 3.4 – Image STM extraite de [155] montrant la résolution atomique sur les îlots de Fe/Au(111). Les zones noires correspondent à une densité d'états locale plus élevée indiquant la position des atomes.

Une étude de la structure des plots a été reprise en 2004 par BULOUE *et al.* [158] par GIXD (Grazing Incidence X-rays Diffraction). Les auteurs mentionnent indirectement *via* une barre d'erreur un paramètre de maille compris entre 2.6 et 2.65 Å (figure 4 de la référence [158]), et concluent à un «pseudomorphisme local» dû à la «grande inhomogénéité dans les distances interatomiques de la surface d'Au(111)». Ils remarquent également que le dépôt de fer ne relaxe pas la reconstruction de Au(111) jusqu'à 2 MC, c'est-à-dire largement après la coalescence. Un article de 2011 (DONATI *et al.* [173]) relève également que le paramètre de maille de l'arrangement cfc des atomes de Fe varie en fonction de la taille des îlots, *i.e.* du taux de couverture, mais aussi à l'intérieur-même d'un plot⁵, avec des effets non négligeables sur la structure électronique et le magnétisme des plots ([173] citant DONATI *et al.* [174]).

Le magnétisme des plots de Fe/Au(111) a été étudié par OHRESSER *et al.* [171] en 1999 par XMCD (X-Ray Magnetic Circular Dichroism). Cette étude publiée en 2001 suggère une aimantation dans le plan avant coalescence (figures 3.5(a) et (b)). L'anisotropie magnétique montrée ici est déduite de l'anisotropie du moment orbital, mesurée à partir des règles de somme sur les spectres XMCD aux seuils L_2 et L_3 du fer. Les auteurs en déduisent une aimantation dans le plan des plots, passant hors plan à la coalescence (la XMCD n'est pas sensible à l'anisotropie de forme, qui dans le cas des plots induit une aimantation dans le plan). Leurs mesures de température de blocage donnent une limite inférieure de 20 K pour les plus bas taux de couverture, supérieure à celle de nos mesures à 5 K. Sur la figure 3.6, une mesure de susceptibilité

5. on voit d'ailleurs sur la figure 3.4 les atomes de bord s'écarter, ce qui laisse supposer un moment magnétique plus grand sur ces atomes, mais il est possible que cette observation ne soit que le résultat d'un artefact lié à la technique. Si toutefois ces atomes de bord sont relaxés vis-à-vis des atomes internes, cela pourrait entraîner un site d'adsorption favorable à la fois du point de vue du potentiel cristallographique et du moment magnétique augmenté par le volume disponible

magnétique réalisée récemment par l'équipe STM montre au contraire une aimantation hors-plan avant la coalescence des puits, ce qui semble en contradiction avec les résultats précédents.

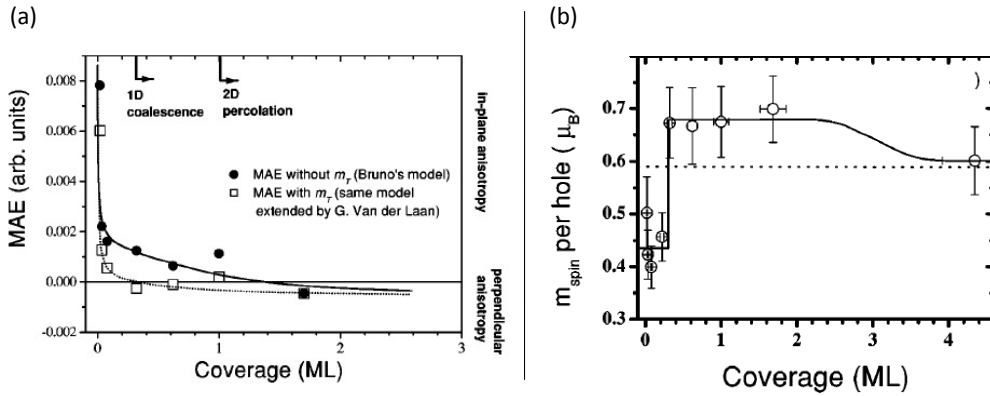


FIGURE 3.5 – (a) : calculs d'énergie d'anisotropie magnétocristalline en fonction du taux de couverture avec le modèle de Bruno et une dérivation de ce modèle par van der Laan qui rend mieux compte de leur conclusion. (b) : mesure par XMCD du moment de spin par nombre de trous dans la bande 3d en fonction du taux de couverture en fer montrant la transition bas-spin/haut-spin à la coalescence. Les plots sont donc dans l'état bas-spin. Figures extraites de OHRESSER et al. [171]

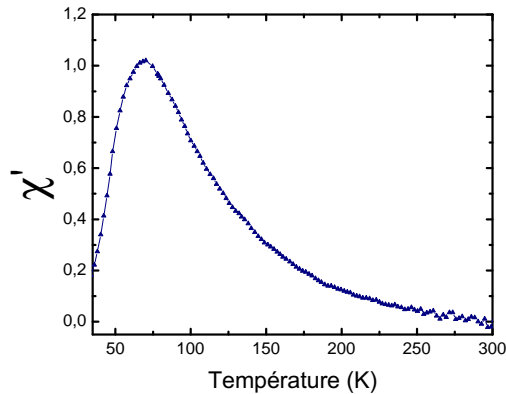


FIGURE 3.6 – Partie réelle de la susceptibilité magnétique mesurée par effet Kerr polaire pour un taux de dépôt de ~ 0.3 monocouches. Une telle susceptibilité est typique d'un état d'aimantation hors-plan bloqué à basse température et d'un état superparamagnétique à haute température (ROHART et al. [175]), en contradiction avec les conclusions de OHRESSER et al. [171]

SP-STM sur les îlots de Fe/Au(111) Nous avons tenté d'obtenir des informations en SP-STM avec une pointe Fe/W supposée être sensible à une aimantation dans le plan. Le contraste magnétique est très difficile à obtenir et

son intensité est faible en comparaison avec le Cr(001). L'image de l'aimantation dans le plan du film de Fe au bout de la pointe due à l'anisotropie de forme et donnant lieu à la sensibilité dans le plan est une idéalisation : il est probable que de temps en temps l'atome de l'apex soit polarisé de telle façon qu'il permette de détecter une aimantation hors-plan. Les images de la figure 3.7 montrent un contraste magnétique sur les plots, mais il est impossible de conclure, bien que la difficulté à obtenir ce contraste suggère que l'aimantation est plus probablement hors-plan si la pointe détecte plus fréquemment une aimantation dans le plan. Les figures 3.7(b) et (c) comparent l'intensité du contraste dans deux CITS (voir le chapitre 2) à deux tensions de consigne différentes mais à la même tension de conductance différentielle afin de comparer l'effet du profil topographique sur l'intensité du contraste magnétique et s'assurer qu'il ne s'agit pas d'un artefact.

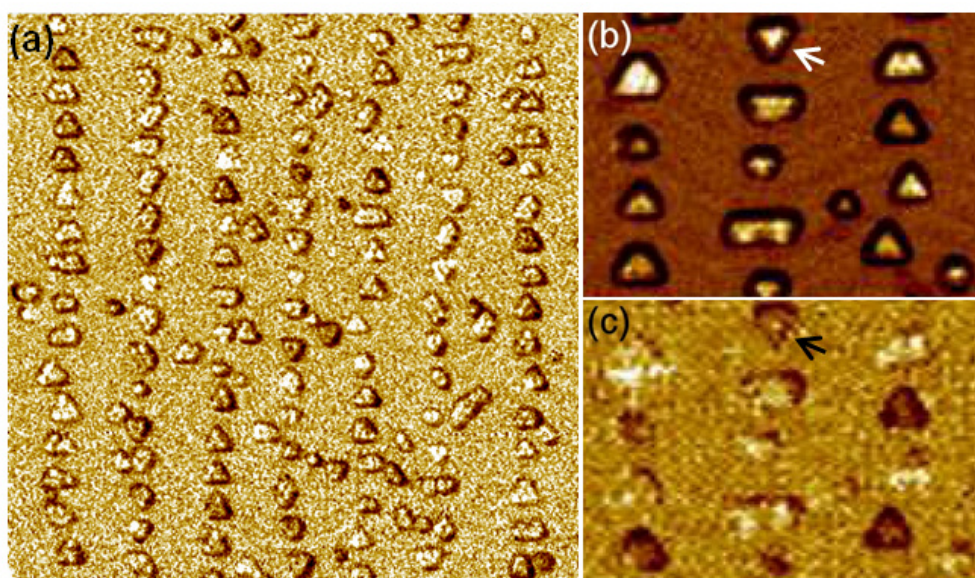


FIGURE 3.7 – (a) : image en SP-STM tirée d'une CITS, tension de consigne 0.4 V, tension de conductance différentielle $U=180$ mV (120 nm \times 120 nm). (b) et (c) : comparaison entre deux images d'une même zone, tirées de CITS sur la même zone à deux tensions de consigne différentes mais à la même tension de conductance différentielle (47 nm \times 34 nm). (b) : tension de consigne $U=1$ V, tension de conductance différentielle $U=170$ mV. (c) : tension de consigne $U=0.4$ V, tension de conductance différentielle $U=170$ mV.

La flèche sur les figures 3.7 (b) et (c) montre un îlot dont l'aimantation a basculé, indiquant que les plots portent un moment net compatible avec un certain ordre. On voit sur ces images que l'intensité du signal dépend de la taille et de la forme des îlots. Il est possible que cela soit lié à l'existence d'un état confiné dispersif dont l'équipe a montré l'existence (DELGA *et al.* [176]). La résolution spatiale de la figure 3.7(a) à «grande échelle» permet de

distinguer une distribution aléatoire des directions d'aimantation, comme attendue dans l'image du macrospin figé en moyenne selon une loi uniforme à deux états, mais ne permet pas de conclure sur la qualité de l'ordre magnétique des plots.

Dans la section suivante, nous illustrerons l'extrême sensibilité de la résonance Fano-Kondo au site d'adsorption sur le plot en montrant le saut réversible d'un adatome entre deux sites adjacents induit par la pointe du STM. Cette observation est compatible avec un ordre magnétique complexe des plots. D'une façon plus générale, la sensibilité de l'état de spin d'un atome à son environnement à l'échelle atomique dans un environnement magnétique est un problème qui suscite beaucoup d'intérêt, en particulier dans le cas de l'étude de l'effet Kondo, notamment grâce aux performances accrues des techniques de champ proche, comme en témoignent un certain nombre d'articles récents (voir par exemple HIRJIBEHEDIN *et al.* [177], 2006; HIRJIBEHEDIN *et al.* [178], 2007; VITALI *et al.* [179], 2008; CALVO *et al.* [105], 2009; OTTE *et al.* [180], 2009; LOTH *et al.* [20], 2012).

3.3 Résultats expérimentaux

Nous avons vu dans la section précédente que l'ordre magnétique des plots de fer sur Au(111) est mal connu, certainement complexe, ce que confirme l'étude en STS de la signature spectroscopique induite par la présence d'un adatome Co/Fe/Au(111) comme nous allons le voir. Au chapitre 1, nous avons soulevé la question de l'hypothétique subsistance de la résonance Kondo dans un environnement ferromagnétique. Les travaux présentés ici tentent d'apporter quelques points de repère sur cette question.

Le spectre tunnel pour un adatome de cobalt sur un îlot de fer présente souvent une anomalie au niveau de Fermi, selon deux profils-types. Dans la majorité des cas ($\sim 2/3$ des 35 atomes ayant montré une anomalie notable au voisinage du niveau de Fermi), le profil de résonance ne présente pas de différence par rapport à ceux qu'on observe pour un atome de cobalt sur Au(111). Dans $\sim 1/3$ des cas, on observe des spectres correspondant à une résonance Fano dédoublée. Ces valeurs n'ont pas de pertinence statistique solide en raison du faible nombre d'atomes de Co/Fe présentant des caractéristiques remarquables sur le grand nombre d'atomes observés. Ce faible nombre tient à la difficulté de combiner un état électronique de la pointe sans état électronique particulier qui viendrait se convoluer avec le signal recherché et à la nécessité d'obtenir la résolution atomique sur les atomes de cobalt; c'est une difficulté inhérente à toute étude spectroscopique en STM, mais elle est particulièrement problématique ici à cause de la faiblesse du rapport signal sur bruit (par ailleurs, le taux de couverture en Co nécessaire pour en trouver un nombre suffisant sur les plots laisse peu de place sur l'Au pour «travailler» la

pointe). Les figures 3.8(a) et (b) illustrent la grande dispersion des amplitudes de la résonance, voire son absence, aussi bien pour la résonance Fano simple d'un atome sur l'or (b) que sur un plot Fe sur Au(111) (a). Ces spectres ont été mesurés dans chaque cas avec le même état de la pointe.

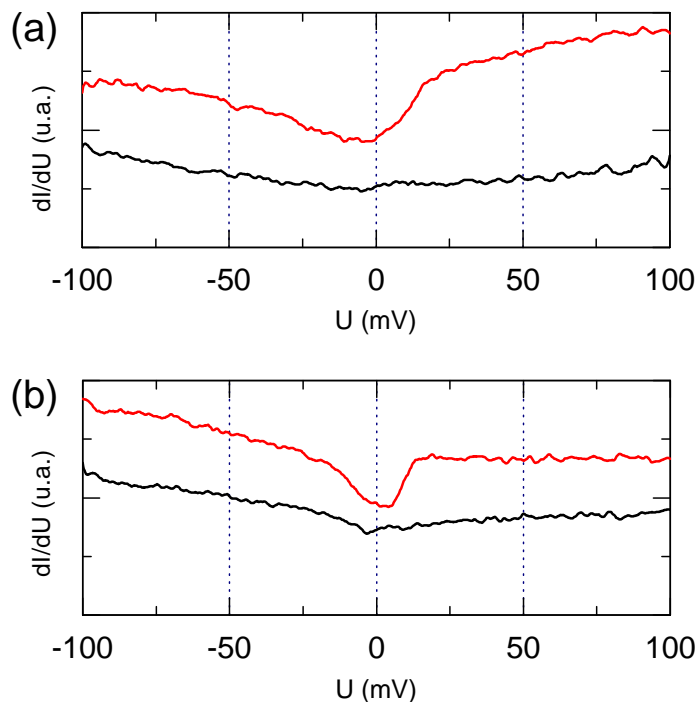


FIGURE 3.8 – (a) : exemples de spectres mesurés au-dessus d'atomes de Co/Fe/Au(111) adsorbés sur un même îlot, illustrant la forte dispersion des amplitudes de l'anomalie. (b) : cette variabilité de l'amplitude de la signature s'observe aussi sur les adatoms de Co/Au(111), ici deux adatoms adsorbés une même zone de sites cfc présentent une anomalie au niveau de Fermi d'amplitudes très différentes.

3.3.1 Mise en évidence d'une résonance Fano-Kondo dédoublée

La figure 3.9(b) montre les différents spectres typiques observés au-dessus d'un cobalt sur or (zones de sites hcp ou cfc, atome A (en l'occurrence sur un site cfc), et lignes de discommensuration, atome C sur la figure 3.9(a)) et un exemple de spectre dédoublé pour un cobalt sur fer (atome B figure 3.9(a)). Notons que ces spectres sont des profils de résonance Fano, qui sont donc susceptibles de présenter une asymétrie plus ou moins importante en fonction de la distance R au centre de l'adatome à laquelle est arrêtée la pointe au moment de la mesure, la résonance observée dépendant très finement de ce paramètre. La zoologie de profils en fonction de R n'empêche cependant pas de bien distinguer les deux familles de spectres (dédoublés ou non), notam-

ment par la largeur apparente, plus grande dans le cas de profils dédoublés. Nous avons vu au chapitre 1 que les spectres d'un Co/Au(111) sur un site cfc ou hcp sont similaires (atome A) et que l'aspect du spectre dI/dV d'un Co sur une ligne de discommensuration (atome C) était caractéristique. On peut noter sur cet exemple la faible amplitude du splitting, qui incite à distinguer cet effet davantage par la largeur de l'antirésonance que par l'aspect double pic du spectre (comparant A et B). Les spectres ont été décalés verticalement pour la lisibilité. La figure 3.10 montre un autre exemple de spectre dédoublé. Dans la section 3.4.3, nous montrerons un ajustement de ce spectre par une résonance Fano pour illustrer les grandeurs physiques extraites de notre modèle.

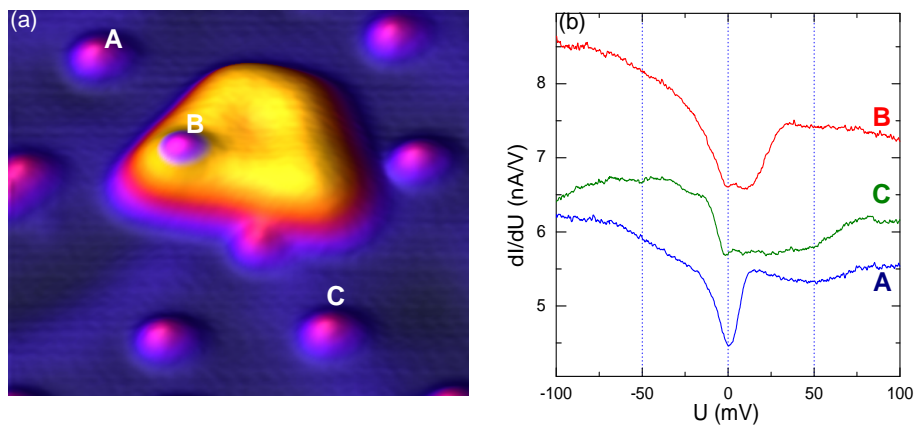


FIGURE 3.9 – (a) : image topographique ($9 \text{ nm} \times 9 \text{ nm}$, $I=0.5 \text{ nA}$, $U=0.1 \text{ V}$) d'un îlot Fe/Au(111). L'atome de cobalt A est situé entre deux lignes de reconstruction, l'atome C est sur un site d'une ligne. L'atome B est sur l'îlot de fer et présente un spectre tunnel dédoublé. (b) : spectres tunnel correspondant aux atomes A, B et C.

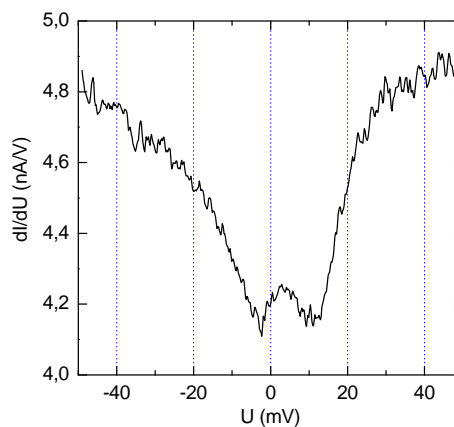


FIGURE 3.10 – Exemple de spectre tunnel dédoublé mesuré au-dessus d'un atome de Co/Fe/Au(111). Ce spectre sera utilisé pour illustrer l'ajustement par une résonance Fano.

3.3.2 Manipulation d'un atome unique entre deux sites d'adsorption

Nous avons observé plusieurs atomes bistables sur des îlots de fer dont le courant tunnel provoque le saut entre deux positions adjacentes. Ce cas de figure ne s'est présenté que de façon très sporadique, avec des paramètres courant-tension pratiquement constants. Cela constitue une indication de l'inéquivalence des sites d'adsorption sur les plots. L'aspect très différent des spectres obtenus au-dessus des atomes sur des sites adjacents et leur reproductibilité en est une indication supplémentaire. Deux cas sont présentés sur les figures 3.11 et 3.12. Soulignons que sur la figure 3.12, l'amplitude du pic caractéristique du dédoublement n'est pas visible mais la largeur de l'antirésonance peut laisser penser qu'elle est présente mais noyée dans le bruit. Il est aussi possible que la largeur du dédoublement soit inférieure à la largeur spectrale de la résonance Fano.

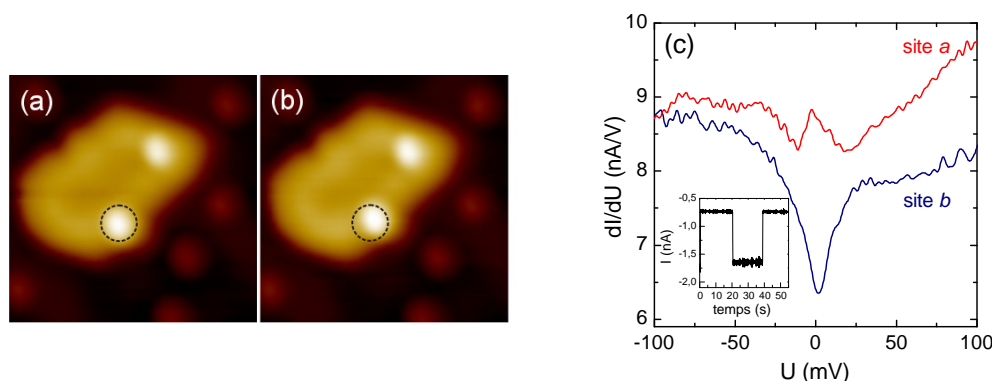


FIGURE 3.11 – (a) et (b) : images topographiques successives (7×7 nm²) montrant un exemple de saut réversible entre deux sites adjacents induit par le courant tunnel. Le cercle en pointillés repère le site (a) dans les deux images. Le déplacement se fait le long d'une direction dense $\langle 1 -1 0 \rangle$ du substrat (voir la figure 3.13). La hauteur apparente de l'adatome par rapport à l'îlot est de 91 ± 1 pm sur les deux sites et la longueur du déplacement est de $2,6 \pm 0,1$ Å compatible avec une croissance quasi-pseudomorphe. (c) : spectres mesurés avec la pointe placée au-dessus de l'atome dans les positions (a) et (b). En encart, le courant tunnel en fonction du temps a été enregistré pour en extraire la fréquence de saut (cette figure a été obtenue en laissant la pointe au-dessus du site (a) à une tension de $-0,2$ V. C'est pourquoi le courant diminue lorsque l'atome saute sur le site (b) et donne cet aspect de bruit de télégraphe).

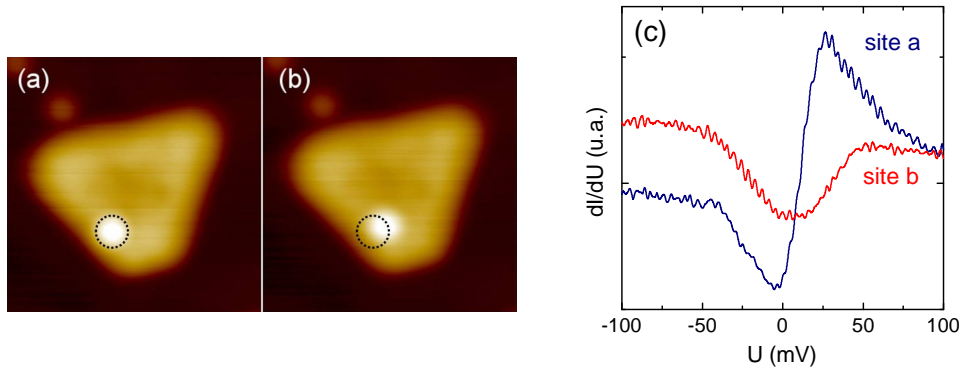


FIGURE 3.12 – (a) et (b) : images topographiques successives ($6 \times 6 \text{ nm}^2$) montrant un second exemple de saut réversible entre deux sites adjacents induit par le courant tunnel. (c) : spectres mesurés avec la pointe placée au-dessus de l'atome dans les positions (a) et (b). Les amplitudes sont comparables à celles de la figure 3.11

Nous avons déterminé la direction du saut de l'atome des cobalt dans les deux cas en utilisant une méthode qui permet de contourner l'impossibilité d'obtenir la résolution atomique sur les îlots en présence d'adatoms (figure 3.13). La bonne incertitude ($\sim 0,5^\circ$) sur la direction du saut relativement aux directions bien définies du volume d'au confirme que dans ces deux cas, dans lesquels l'atome est adsorbé en bord d'îlot où la croissance a lieu sur des zones de sites bien ordonnés sur l'au, le fer a crû selon un ordre quasi-pseudomorphe. Par ailleurs, la distance de déplacement d'environ $2,6 \text{ \AA}$ indique que le saut a eu lieu entre deux sites adjacents le long d'une rangée dense.

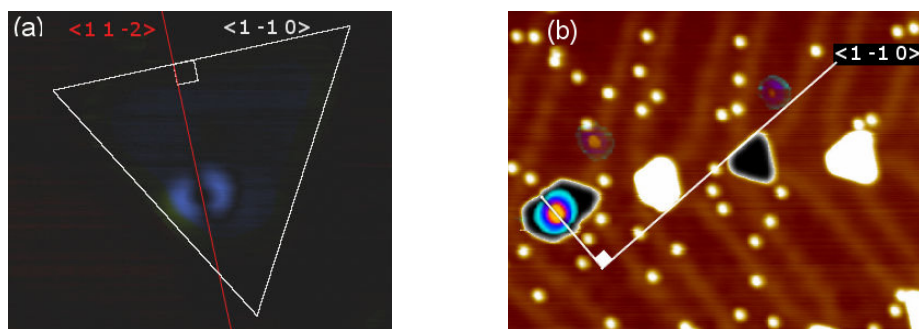


FIGURE 3.13 – Méthode de détermination de la direction du déplacement. Les images STM avant et après le saut ont été soustraites de façon à faire disparaître tous les objets qui n'ont pas bougé entre les deux balayages ((a), exemple de l'atome de la figure 3.12 à cette étape de la procédure, qui apparaît fendu dans une direction perpendiculaire à celle du saut). L'image ainsi obtenue est superposée en transparence à l'image STM initiale pour inclure dans l'image un îlot bien régulier permettant la mesure de l'angle avec une bonne incertitude ($\sim 0,5^\circ$ ici) comme le montre la figure (b) dans le cas de l'atome de la figure 3.11.

3.4 Modélisation de la résonance dédoublée

La théorie communément acceptée pour expliquer l'aspect antirésonant et asymétrique du signal STS pour un adatome Kondo sur métal non magnétique est une résonance Fano (introduite au chapitre 1, section 1.2.2.2). Nous avons cherché à étendre cette théorie en restant au niveau du modèle, car les raisons de la subsistance de l'effet Kondo en régime de couplage fort avec un métal magnétique ne sont toujours pas comprises. C'est donc une résonance Fano résultant de la spectroscopie d'une impureté en situation de couplage à deux niveaux discrets avec un continuum d'états que nous avons utilisée pour ajuster les spectres.

3.4.1 Calcul de Fano

Dans son article original (FANO [102], 1961), où il reformule avec les fonctions de Green sa théorie publiée en 1935, Ugo Fano traite de nombreux cas possibles de résonance, parmi lesquels la situation où plusieurs états discrets sont couplés à un continuum. Nous avons tiré de son article l'expression analytique dans le cas particulier de deux niveaux discrets couplés à un continuum. L'avantage de cette méthode est de fournir une expression analytique pour le profil de résonance (la densité d'états $1/\Delta$ du continuum n'apparaît pas explicitement dans l'article de Fano, qu'il prend égale à 1) :

$$G(E) \propto \frac{\left[1 + \frac{\pi q_1 |V_1|^2}{\Delta(E-E_1)} + \frac{\pi q_2 |V_2|^2}{\Delta(E-E_2)}\right]^2}{1 + \frac{\pi^2}{\Delta^2} \left[\frac{|V_1|^2}{E-E_1} + \frac{|V_2|^2}{E-E_2}\right]^2} \quad (3.1)$$

soit, en faisant l'hypothèse de couplages réels et égaux $V_1 = V_2 \equiv V$ et en reliant la demi-largeur Γ de la résonance au couplage : $\Gamma = \frac{\pi V^2}{\Delta}$:

$$G(E) \propto \frac{\left[1 + \frac{\Gamma q_1}{E-E_1} + \frac{\Gamma q_2}{E-E_2}\right]^2}{1 + \left[\frac{\Gamma}{E-E_1} + \frac{\Gamma}{E-E_2}\right]^2} \quad (3.2)$$

où apparaissent deux paramètres de Fano q_1 , q_2 et les énergies E_1 et E_2 issues de la résonance Kondo initialement au niveau de Fermi.

Nous avons calculé le profil de résonance par une seconde méthode, équivalente à celle de Fano et utilisant également les fonctions de Green. Ce calcul écrit dans une représentation matricielle est facilement transposable à plusieurs types de systèmes. Il présente l'avantage par rapport à l'application directe de la formule analytique d'accéder aux densités d'états des différentes parties du systèmes en projetant chaque fonction de Green sur l'état correspondant.

3.4.2 Méthode de Dolcher-Grosso-Parravicini

Nous reprenons ici les notations utilisées dans le chapitre 1. La méthode de GROSSO & PASTORI PARRAVICINI [125] est appliquée dans la référence DOLCHER *et al.* [103] au cas de plusieurs niveaux discrets en interaction avec un quasi-continuum, *via* l'utilisation d'une méthode de récursion et de renormalisation que nous ne détaillons pas ici. Celui-ci est découpé en n régions pour lesquelles les coefficients d'interaction V_{ei} avec chaque niveau discret sont indépendants de l'énergie du niveau i . Le hamiltonien équivalent prend donc en compte, outre les états discrets, le nombre correspondant n de chaînes semi-infinies représentant le continuum. Chaque chaîne est ensuite réduite par la procédure de renormalisation. Le nombre de degrés de liberté est ainsi ramené à la somme du nombre d'états discrets en interaction avec le continuum et du nombre d'états porteurs de l'interaction.

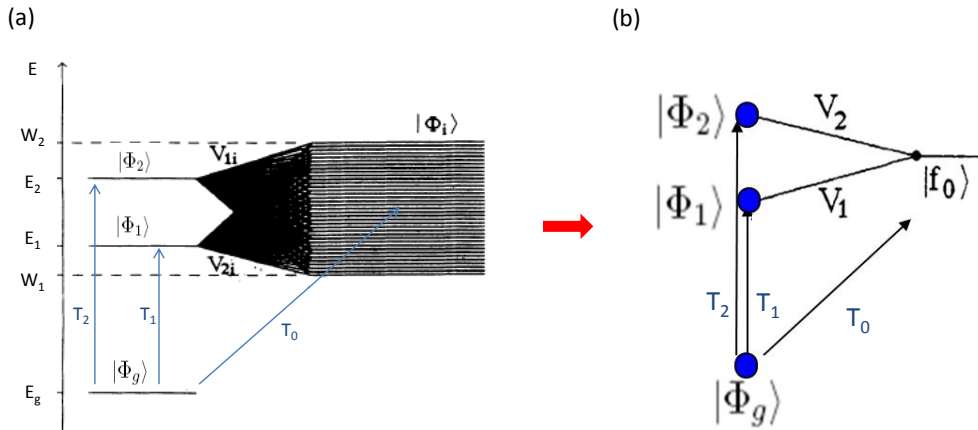


FIGURE 3.14 – (a) : deux états discrets $|\Phi_1\rangle$ et $|\Phi_2\rangle$ interagissant avec un quasi-continuum d'états $\{|\Phi_i\rangle\}$, avec un paramètre d'interaction (indépendant de i) V_{2i} et V_{1i} respectivement. Figure (a) modifiée d'après DOLCHER *et al.* [103], 1992. (b) : modèle équivalent après réduction du quasi-continuum à un seul état $|f_0\rangle$. Les termes T_e sont des probabilités de transitions de l'état fondamental $|\Phi_g\rangle$ vers chaque état possible pour les différents processus de transmission tunnel. C'est l'interférence quantique entre ces chemins qui donne naissance à une résonance Fano

Application de la procédure au cas de deux niveaux $|\Phi_1\rangle$ et $|\Phi_2\rangle$ - Nous faisons l'hypothèse que les éléments de matrice d'interaction V_{1i} et V_{2i} sont constants sur un même intervalle d'énergie $[W_1, W_2]$ (voir la figure 3.14). Ce faisant, nous considérons un état fictif $|f_0\rangle$ qui représente le continuum, ramenant à trois le nombre de degrés de liberté du système. Le hamiltonien équivalent s'écrit alors :

$$H_{eq} = E_1 |\Phi_1\rangle \langle \Phi_1| + E_2 |\Phi_2\rangle \langle \Phi_2| + \Sigma(E) |f_0\rangle \langle f_0| + \left[V_1 |\Phi_1\rangle + V_2 |\Phi_2\rangle + h.c. \right] \quad (3.3)$$

où $\Sigma(E)$ est la self-énergie de la chaîne représentant le continuum. La fonction de Green

$$G(E) = (E - H_{eq})^{-1}$$

s'écrit alors sur la base $(|\Phi_1\rangle, |\Phi_2\rangle, |f_0\rangle)$:

$$G(E) = \frac{1}{D(E)} \begin{bmatrix} (E - E_2)(E - \Sigma(E)) - |V_2|^2 & V_1 V_2^* & (E - E_2) V_1 \\ V_1^* V_2 & (E - E_1)(E - \Sigma(E)) - |V_1|^2 & (E - E_1) V_2 \\ (E - E_2) V_1^* & (E - E_1) V_2^* & (E - E_1)(E - E_2) \end{bmatrix}$$

où

$$D(E) = (E - E_1)(E - E_2)(E - \Sigma(E)) - (E - E_1)|V_2|^2 - (E - E_2)|V_1|^2 \quad (3.4)$$

L'état total du système s'écrit comme la combinaison linéaire

$$|\chi\rangle = T_1 |\Phi_1\rangle + T_2 |\Phi_2\rangle + T_0 |f_0\rangle \quad (3.5)$$

dont les coefficients sont interprétés ici comme les probabilités de transmission tunnel (T_1 , T_2) *via* chacun des deux niveaux discrets de l'impureté, et directement au continuum (T_0). La résonance Fano est finalement reliée à la projection de $G(E)$ sur cet état :

$$\frac{dI}{dV} \propto -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \text{Im} \langle \chi | G(E + i\eta) | \chi \rangle \quad (3.6)$$

La self-énergie s'écrit

$$\Sigma(E) = E - i \frac{\Delta}{\pi} \quad (3.7)$$

dans le cas où la DOS $\rho_0 = 1/\Delta$ du continuum est constante sur l'intervalle $[-\frac{\Delta}{2}, \frac{\Delta}{2}]$. Tous calculs faits, avec $V_1 = V_2 \equiv V \in \mathbb{R}$ et en posant $\Gamma = \frac{\pi V^2}{\Delta}$, on a :

$$\langle \chi | G(E) | \chi \rangle = \frac{T_0^2 \Gamma^2}{D(E)} \left[(\varepsilon - \varepsilon_1)(\varepsilon - \varepsilon_2) + 2(\varepsilon - \varepsilon_1)q_2 + 2(\varepsilon - \varepsilon_2)q_1 - (q_1 - q_2)^2 + i \left[(\varepsilon - \varepsilon_1)q_2^2 + (\varepsilon - \varepsilon_2)q_1^2 \right] \right] \quad (3.8)$$

où

$$\varepsilon_i = \frac{E_i}{\Gamma} \quad \text{et} \quad q_i = \frac{T_i V}{T_0 \Gamma} = \frac{T_i \Delta}{T_0 \pi V} \quad (3.9)$$

Ces facteurs q sont interprétés comme des paramètres de Fano : on retrouve en effet la forme de l'expression (1.11) du paramètre de Fano pour un seul état discret en utilisant la définition de Δ : $\rho_0 = \frac{1}{\Delta}$.

C'est cette dernière expression injectée dans 3.6 que nous avons implémentée dans un code Scilab pour ajuster les spectres tunnels (avec une valeur finie de η , de l'ordre de 10^{-5} . Les résultats ne dépendent plus de sa valeur s'il est pris suffisamment petit). L'équivalence de 3.6 et de 3.2 se montre par exemple en développant 3.2 d'une part, et en prenant la partie imaginaire de 3.6 puis en prenant la limite $\eta \rightarrow 0^+$ d'autre part.

3.4.3 Ajustements des spectres Co/Fe/Au(111)

Les paramètres laissés libres lors de l'ajustement sont les énergies E_1 et E_2 issues du splitting de la résonance Kondo, les paramètres de Fano q_1 et q_2 , la demi-largeur Γ de la résonance, et deux paramètres d'échelle (un offset et une amplitude), soit 7 paramètres. Ces ajustements se sont avérés très difficiles à réaliser, compte-tenu du grand nombre de paramètres libres et de la valeur très faibles des amplitudes en jeu, souvent noyées dans le bruit. Un code Scilab séquentiel a été développé pour parvenir à faire converger les ajustements de façon semi-automatique. Les spectres ont été préalablement redressés de sorte que le signal soit à peu près constant loin du niveau de Fermi. Deux exemples de spectres redressés et ajustés avec l'expression (3.6) sont donnés dans les figures 3.15.

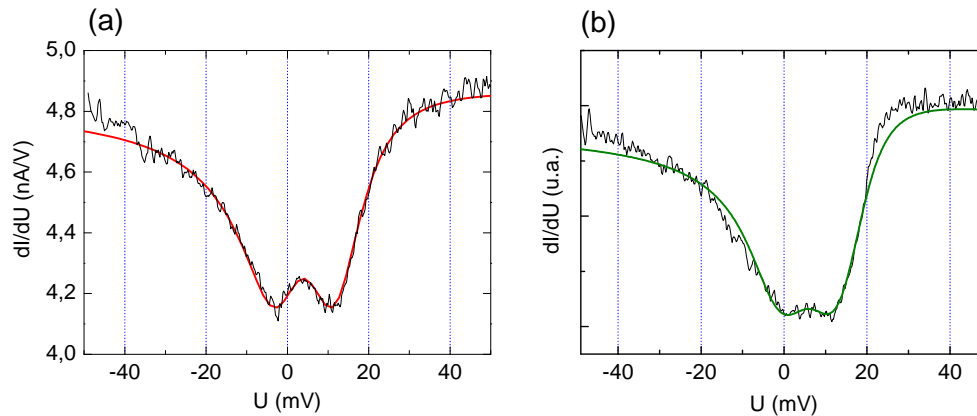


FIGURE 3.15 – Exemples d'ajustement par le modèle de résonance Fano entre deux niveaux discrets et un continuum, pour deux Co/Fe/Au(111) différents. (a) : mesure au-dessus de l'atome ; le spectre de la figure 3.10 est ajusté avec la méthode décrite dans la section 3.4.2, voir l'expression analytique équivalente 3.2. Les paramètres de l'ajustement sont $\Gamma=8.8$ meV, $E_1=-6$ meV, $E_2=16$ meV, $q_1=-0.25$, $q_2=0.54$. Pour le spectre (b) mesuré à 3.6 \AA d'un autre atome (extrait de la figure 3.16, spectre 57), l'ajustement donne $\Gamma=8$ meV, $E_1=-1$ meV, $E_2=11$ meV, $q_1=-0.2$, $q_2=0.2$

Une explication possible du dédoublement de la résonance est la présence du champ moléculaire (ou champ d'échange) dans le réseau d'atomes de fer. Cette interprétation a été invoquée par exemple dans PASUPATHY *et al.* [111] (2004). Dans ce cadre purement phénoménologique d'effet Zeeman, une valeur du champ d'échange vu par l'atome de cobalt inséré dans le réseau de fer peut être extraite. Ce modèle ne tient pas compte des effets physiques responsables du dédoublement et de la Physique Kondo en général. Les valeurs obtenues justifient cependant ce calcul, car il fournit un ordre de grandeur en bon accord avec la valeur attendue compte-tenu de l'intensité connue du champ moléculaire dans le fer α (150 T) et la proportionnalité au nombre de premiers voisins (3 ici contre 8 dans la structure bcc) (DONATH *et al.* [181], 1991), soit ~ 60 T. Dans un modèle d'effet Zeeman avec un facteur de Landé dont la valeur retenue est celle de l'électron libre, $g = 2$, l'induction

$$B = \frac{E_2 - E_1}{2g\mu_B}$$

donne une valeur du champ d'échange ~ 90 T pour le spectre 3.15(a) mesuré au-dessus de l'atome et ~ 48 T pour le spectre 3.15(b) mesuré au-dessus du fer à 3.6 \AA du centre de l'atome. Ce modèle fournit donc le bon ordre de grandeur, ce qui est remarquable compte-tenu de sa simplicité, mais n'est clairement pas quantitatif.

3.5 Etude en fonction de la distance pointe-adatome dans le plan de balayage

Dès l'étude pionnière de MADHAVAN *et al.* [95] en 1998 sur des adatoms de cobalt sur Au(111), une étude expérimentale de l'évolution de la résonance Fano en fonction de la distance latérale⁶ R entre le centre de l'adatome et la pointe du STM a été effectuée dans le but de sonder l'extension spatiale du nuage Kondo et de valider l'interprétation du profil de résonance en terme de résonance Fano *via* le sens de variation du paramètre $q(R)$ dont nous avons vu au chapitre 1 qu'il décroît bien avec R .

Nous avons procédé à une étude similaire, sans conclusion claire. Les figures 3.16 et 3.17 montrent l'évolution des profils de spectres selon les directions $\langle 11-2 \rangle$ et $\langle 1-10 \rangle$ du volume d'au respectivement. Ces profils montrent une variation de forme en fonction de R montrant l'antirésonance à plus haute énergie se transformant en épaulement, évoluant vers une asymétrie plus importante.

6. Nous appelons ici par abus de langage plan de balayage le profil suivi par la pointe en boucle fermée.

3.5. Etude en fonction de la distance pointe-adatome dans le plan de balayage

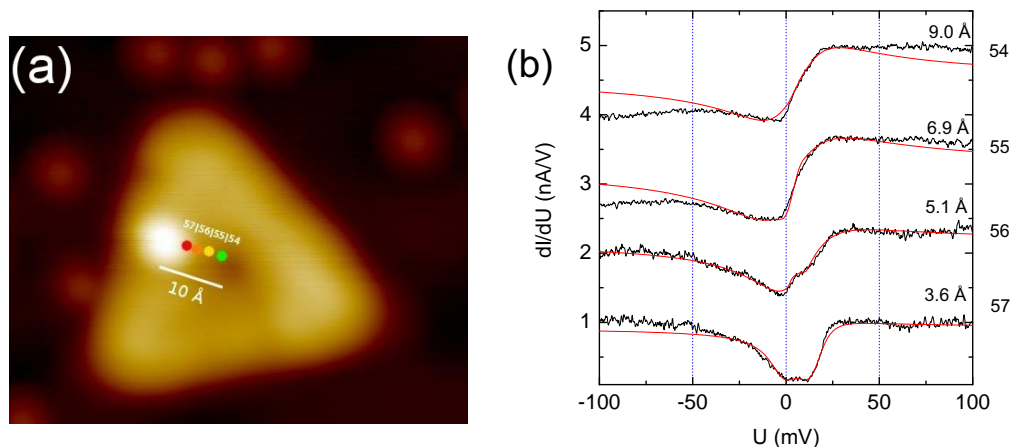


FIGURE 3.16 – (a) : image topographique d'un îlot de Fe/Au(111) où un unique atome de cobalt est adsorbé. L'évolution des spectres est faite dans la direction perpendiculaire au bord de l'îlot (directions $\langle 1 \ 1 \ -2 \rangle$ du volume d'Au). Quatre spectres ont été mesurés (les points de mesure et le numéro correspondant figurent sur l'image) et ajustés par une double résonance Fano présentée dans la section 3.4 après soustraction d'un fond de façon à redresser les spectres. (b) : spectres correspondants. Les numéros de spectres reportés sur le graphe correspondent aux positions de la pointe au moment de la mesure et les distances indiquées sont mesurées par rapport au centre de l'adatome.

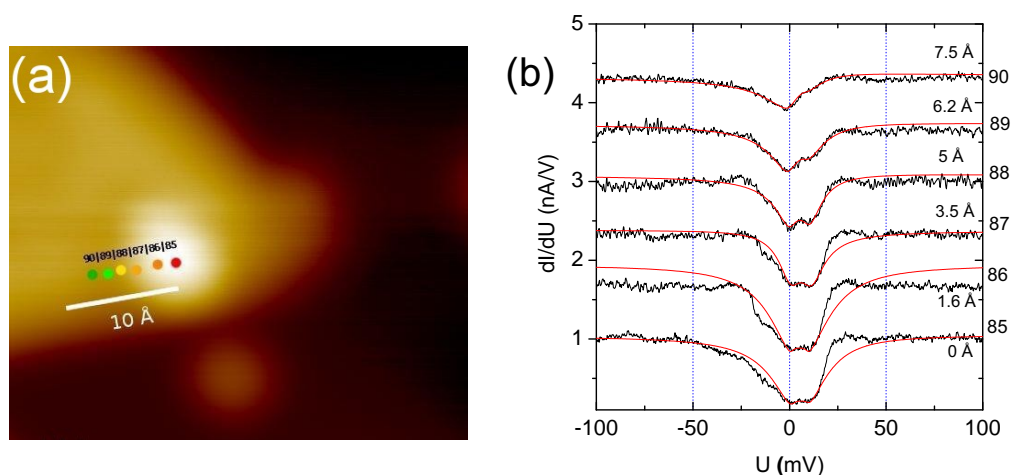


FIGURE 3.17 – L'évolution des spectres est ici faite dans la direction parallèle au bord de l'îlot (directions $\langle 1 \ -1 \ 0 \rangle$ du volume d'Au). Six spectres ont été mesurés et ajustés par une double résonance Fano présentée dans la section 3.4. Comme dans la figure précédente, les spectres ont été décalés verticalement pour la lisibilité.

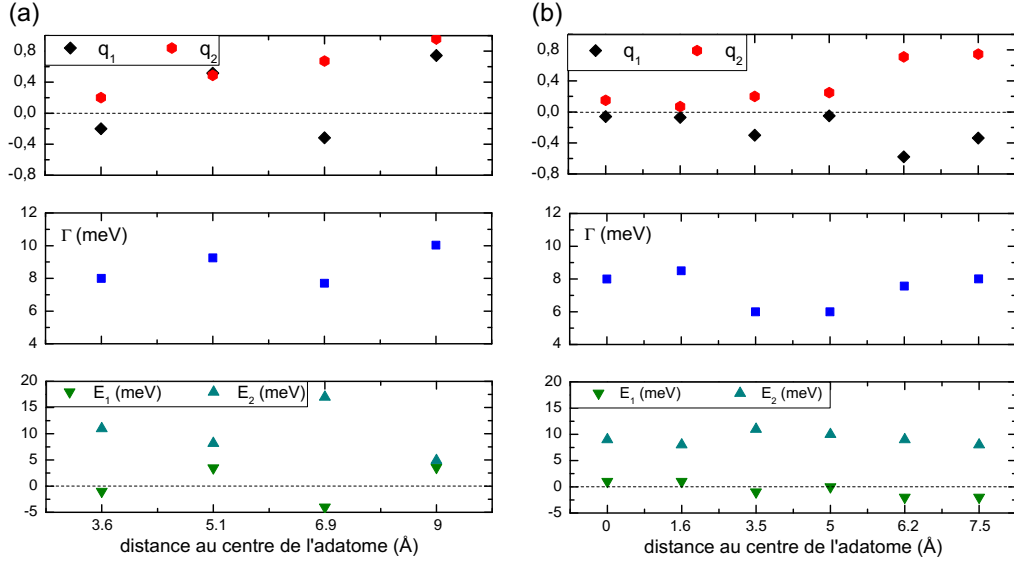


FIGURE 3.18 – (a) : évolution des paramètres E_1 et E_2 , Γ , q_1 et q_2 pour les ajustements des figures 3.16 (selon la direction $\langle 1 1 -2 \rangle$), et (b) 3.17 (selon la direction $\langle 1 -1 0 \rangle$).

Les figures 3.18 (a) et (b) montrent un même ordre de grandeur pour la demi-largeur Γ de la résonance, avec des valeurs moyennes de 8.7 meV (a) et 7.3 meV (b). Les valeurs moyennes de E_1 et E_2 pour la série (b) sont de -0.5 meV et 9.2 meV respectivement. Le nombre et la dispersion des valeurs de E_1 et E_2 pour la série (a) ne justifient pas d'en donner la valeur moyenne, mais les ordres de grandeur restent les mêmes comme on peut le voir sur la figure 3.18 (a). Le champ moléculaire extrait de ces moyennes en reprenant le modèle de splitting Zeeman exposé dans la section 3.4.3 est de ~ 40 T. La température Kondo T_K est liée à la demi-largeur Γ de la résonance Kondo (HEWSON [83], 1993) selon $\Gamma = k_B T_K$. Cette relation a été largement reprise pour la résonance Fano-Kondo en STM depuis les premières mesures de Crommie *et al* (voir *e.g.* WAHL *et al.* [98], 2004). Ce calcul étendu à notre modèle donne une température $\bar{T}_K \sim 80$ K calculée sur la moyenne de l'ensemble de nos mesures $\Gamma = 7$ meV, proche de la température Kondo mesurée sur Co/Au(111) (70 K, [95]).

Une analyse de l'évolution des facteurs $q(R)$ ne peut pas être faite comme dans le cas d'une résonance simple, en dépit de l'expression qu'ils prennent (équation 3.9). On s'attend en effet à ce qu'ils soient des fonctions décroissantes de la distance à l'adotome puisque ce sont des rapports de probabilités de transmission où le numérateur (passage par l'impureté) doit diminuer au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'adotome (voir le chapitre 1). Ce qui n'est pas ce qui est observé ici. La figure 3.18(b) suggère même une tendance inverse, où ces facteurs augmentent en valeur absolue avec R . Des simula-

tions préalables ayant servi à initialiser la régression numérique ont montré que des sens de variations différents pouvaient donner une évolution qualitative similaire, ce qui invalide sur le principe toute tentative d'interprétation du sens de leur évolution. Nous verrons dans la section suivante qu'un modèle plus complet introduisant un seul paramètre de Fano rend bien compte de l'évolution des profils STS en fonction de R . Ce modèle décrit la spectroscopie tunnel dans différents régimes de couplages d'un atome magnétique avec un substrat ferromagnétique, parmi lesquels notre système est discuté.

3.6 Travaux théoriques ultérieurs de Seridonio *et al.*

Une étude théorique a été faite par l'équipe de Shelykh (SERIDONIO *et al.* [153], 2012). Nous rendons ici compte succinctement de leurs résultats sans entrer dans le détail de leurs différentes hypothèses. Leur modèle décrit les plots de Fe comme un simple gaz d'électrons 2D polarisé en spin (voir les calculs *ab initio* de la réf. [176] suggérant une bande s totalement polarisée en spin), et l'atome de Co est décrit dans le cadre du modèle d'Anderson à une impureté (voir le chapitre 1). Les résultats de leurs calculs reproduisent un certain nombre de mesures de LDOS résolue en spin (SR-LDOS) existant dans la littérature, tout en soulignant le fait que leur «approche atomique» dans le calcul de la fonction de Green de l'adotome présente des limites que n'a pas la méthode NRG, plus difficile à mettre en oeuvre et qui n'est selon eux pas nécessaire pour reproduire les observations expérimentales. Ils interprètent le splitting de la LDOS comme résultant d'une compétition entre effet Kondo et effet Fano, le premier dominant quand le gaz 2D est fortement polarisé en spin. La figure 3.19 présente les SR-LDOS calculées pour la pointe placée au-dessus de l'atome dans le régime Fano-Kondo (cas $\omega \gg t_{dR}$ ou $\omega \sim t_{dR}$, par opposition au cas $\omega \ll t_{dR}$ («limite Kondo»)). Les notations sont celles de la figure 3.1. La figure 3.20 présente les LDOS calculées pour différentes positions R de la pointe dans le plan de balayage.

Les auteurs soulignent enfin que dans le contexte du modèle d'Anderson à une impureté, le nombre d'occupation des orbitales $3d$ du Co de 0.7 trouvé dans notre travail place le système dans la transition entre le régime de valence intermédiaire et le régime Kondo, ce qui expliquerait la faiblesse du splitting observé. Les paramètres qu'ils ont choisis pour reproduire nos spectres se trouvent toutefois selon eux dans le régime de valence intermédiaire. En dépit de ces ajustements arbitraires, il est toutefois intéressant de remarquer que dans l'ensemble leurs résultats expliquent qualitativement les résultats expérimentaux sans prendre en compte les effets de forte corrélation, et en reprenant le modèle simple d'Anderson et une description du magné-

tisme de l'îlot en terme de gaz d'électrons libres polarisé en spin.

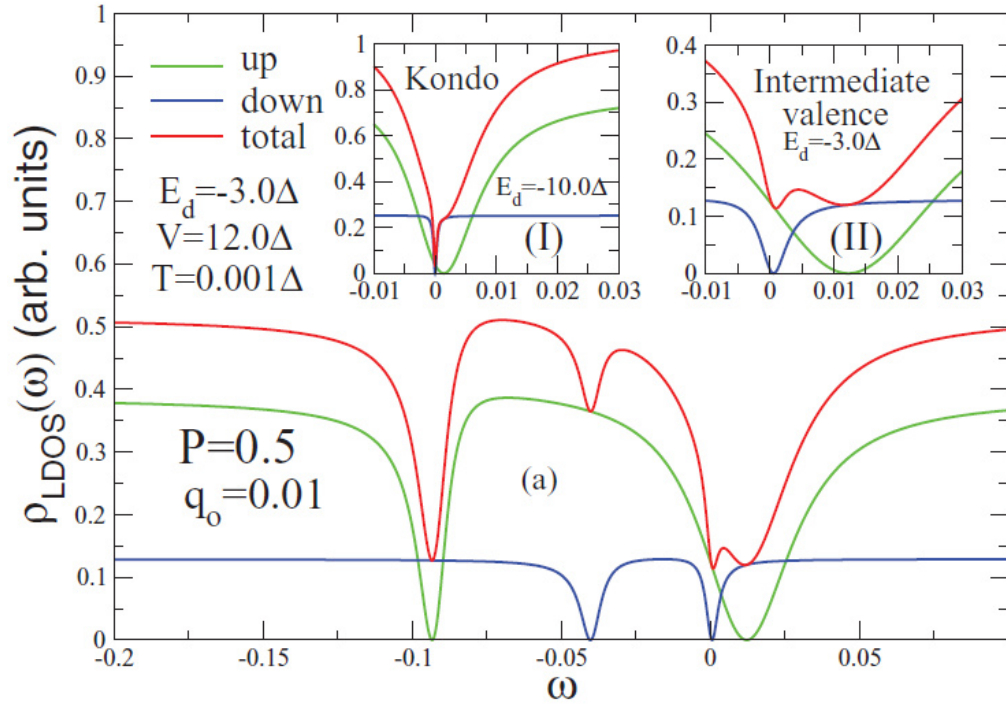


FIGURE 3.19 – Densités d'états à $R=0$ en fonction de l'énergie. $\Delta = \pi V^2 \rho_0$ est le paramètre d'Anderson ($T=5\text{ K} \leftrightarrow \Delta \sim 400\text{ meV}$). P est la polarisation de spin, q_0 est le paramètre de Fano. L'inset (I) présente le splitting de la résonance Fano-Kondo dans le cas du régime Kondo ($E_d = -10\Delta$), l'inset (II) est dans le régime de valence intermédiaire ($E_d = -3\Delta$) (la courbe rouge est la somme des LDOS \uparrow (vert) et \downarrow (bleu)) sur la même fenêtre en énergie, dans le régime de valence intermédiaire ($E_d = -3\Delta$). C'est ce régime qu'ils comparent directement à nos résultats. Ils retrouvent bien l'asymétrie des spectres, avec le canal \downarrow restant au niveau de Fermi, l'autre étant décalé à plus haute énergie par la différence d'occupation des bandes \downarrow (minoritaire avec leur définition de la polarisation, positive ici) et \uparrow . Extrait de SERIDONIO et al. [153].

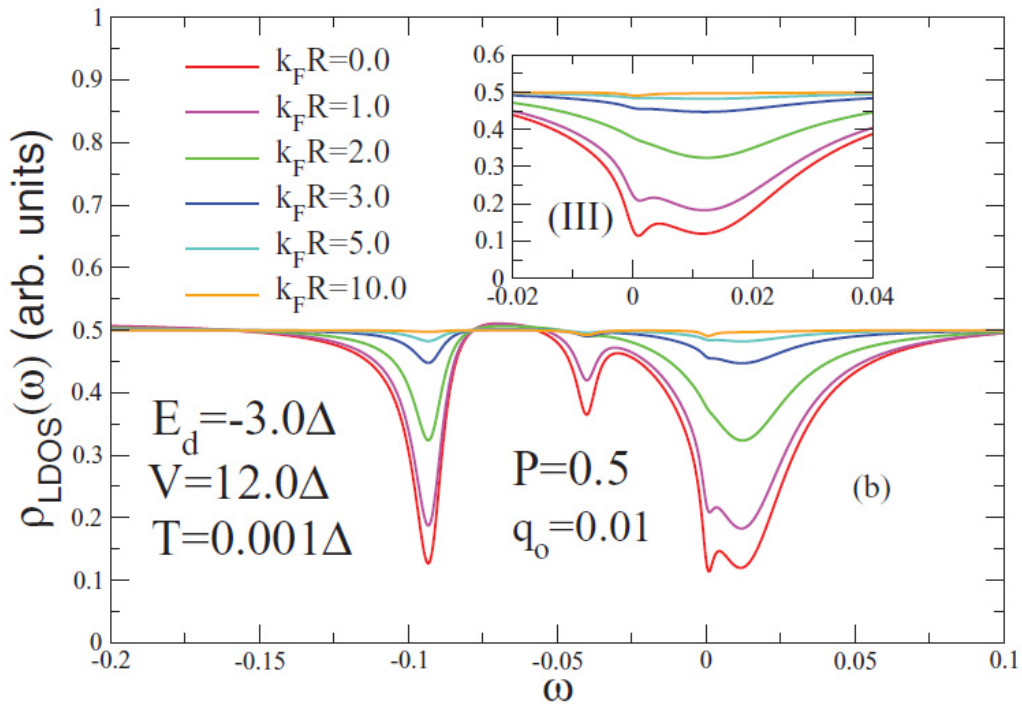


FIGURE 3.20 – LDOS $\uparrow\downarrow$ en fonction du paramètre adimensionné $k_F R$ où k_F est le vecteur d'onde au niveau de Fermi dans le modèle du gaz électronique 2D (ondes planes). Les auteurs trouvent une tendance similaire à nos observations, avec une disparition progressive du pic lié à la bande minoritaire. Ils interprètent cette évolution comme la destruction de l'effet Kondo sur un canal de spin et son renforcement sur l'autre, contrairement au cas sous champ extérieur dans lequel les deux seraient détruits. Extrait de SERIDONIO et al. [153].

3.7 Résumé et conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre qu'un état Kondo induit par un atome magnétique couplé à un substrat ferromagnétique pouvait subsister en dépit du fait qu'il n'est pas dans une configuration Kondo classique, *i.e.* couplé à une matrice métallique non magnétique. Cet état Kondo se manifeste en spectroscopie à effet tunnel par une résonance Fano due à l'interférence entre les chemins dont disposent les électrons tunnel pour passer de la pointe du STM vers l'échantillon, à savoir directement au substrat ou *via* les niveaux de l'adotome. Nous avons vu qu'en fonction du site d'adsorption sur l'îlot, la résonance Fano pouvait prendre différents aspects : une antirésonance similaire à celle observée dans le cas de l'adotome sur un site cfc ou hcp de l'Au(111) interprétée comme une résonance Fano à un niveau (figure 3.9, atome A) ; une antirésonance dédoublée (figures 3.9 atome B et 3.10(a)) plus ou moins asymétrique en fonction de la position de la pointe par rapport à l'adotome (figures 3.16 et 3.17) et d'amplitude très variable (figure 3.10(b)).

Un modèle de résonance Fano à deux niveaux a été utilisé pour ajuster les spectres tunnel et en extraire la largeur de la résonance, l'écart en énergie entre les deux niveaux qui donne dans le cadre d'un effet Zeeman une valeur de champ compatible avec celle du champ d'échange attendu pour Fe/Au(111), et enfin la valeur des deux paramètres de Fano qui apparaissent naturellement dans le modèle (figures 3.15 et 3.18). Ces paramètres n'ont pas pu être interprétés comme des rapports de probabilités de transmission entre chemins, comme dans le cas de la résonance simple d'un Co/Au(111).

Ces travaux expérimentaux ouvrent de nombreuses questions sur la nature des anomalies observées, et de façon collatérale, éclairent la complexité de l'ordre magnétique des nanoplots de fer sur Au(111). Le cas des adatoms bistables sur le fer l'illustre directement (figures 3.11 et 3.12). L'hypothèse d'une frustration de spins locale pourrait être avancée pour expliquer l'observation d'une résonance Fano non dédoublée, mais elle est difficilement compatible avec la vision du couplage entre le bain d'électrons *sp* délocalisés polarisé en spin et un moment localisé. On peut tout de même noter que les adatoms bistables ont été observés en bord d'îlot, où les atomes sont susceptibles de relaxer de façon différente en raison de la plus faible coordinence et des variations rapides du paramètre du maille de la surface d'Au(111) reconstruite, avec des conséquences variables sur le moment magnétique des atomes de Fe (sa valeur et sa direction). Par ailleurs, l'état de Shockley confiné dans un îlot donne lieu à des ondes stationnaires polarisées en spin [176], et la variation spatiale de la densité d'états locale y est rapide.

Dans leur article théorique, SERIDONIO *et al.* [153] suggèrent que leur formalisme est directement applicable à des méthodes de calcul incluant les effets de forte corrélation (NRG), invitant à plus d'investigations théoriques et expérimentales. De façon plus générale, la physique sous-jacente est mal comprise, et nous avons relevé dans la littérature des travaux ([168], [114]) évoquant le fait qu'un certain nombre d'observations attribuées à l'effet Kondo puissent être dues à d'autres phénomènes encore incompris. Il est par exemple possible que le fait d'avoir négligé la compétition possible entre effet Kondo et un éventuel couplage RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) entre atomes de cobalt et sa nature ferro- ou antiferromagnétique puisse expliquer certains de nos résultats comme la disparition du dédoublement en fonction du site d'adsorption (voir *e.g.* HEERSCHÉ *et al.* [182], 2006, FU *et al.* [57], 2012). Une telle compétition peut donner des états magnétiques complexes, comme des verres de spin. Une étude complémentaire sous champ magnétique extérieur et température variables apporterait sans doute des indications fortes sur la nature du ou des phénomènes physiques impliqués dans ce système Kondo.

MODÉLISATION DU COUPLAGE D'UNE MOLÉCULE À UN BAIN ÉLECTRONIQUE : CAS DU C₆₀

Ce chapitre est consacré à la description d'un modèle très simple de couplage d'une molécule de C₆₀ à un métal, fondé sur un hamiltonien liaison forte et une résolution par la méthode de la fonction de Green du système [26]. Le substrat métallique est décrit par un quasi-continuum d'états en négligeant le détail et la nature de sa structure atomique, et la résolution de l'équation de Schrödinger est menée à l'équilibre. Il existe de nombreuses méthodes de simulation beaucoup plus complètes partant de ce principe, incluant notamment la géométrie de la pointe et du substrat ou le caractère intrinsèquement hors-équilibre de la mesure STM/STS et un paramétrage préalable par des calculs *ab initio* (voir *e.g.* DE MENECH *et al.* [27], 2006). Ce modèle permet néanmoins de simuler des images STM et STS en accord remarquable avec l'expérience pour un certain nombre de substrats, compte-tenu de sa simplicité et du faible nombre de paramètres introduits.

Cette étude a été motivée par la nécessité d'identifier d'une part l'orientation des molécules sur le substrat dans les observations C₆₀/Cr(001) du chapitre 5, et d'autre part d'identifier les états moléculaires dérivés des orbitales de la molécule libre. Nous avons également pu grâce à ces simulations reproduire un certain nombre de résultats expérimentaux de la littérature, et en particulier une série d'articles portant sur les systèmes C₆₀/Au(111) et C₆₀/Ag(100) par l'équipe de Michael Crommie à Berkeley (GROBIS *et al.* [21], LU *et al.* [28, 41]), dans laquelle ils s'intéressent à la 'complémentarité' des figures de conductance (inversion des maxima et minima de LDOS) sur une molécule

entre deux états successifs en énergie, observation que nous avons également faite sur le Cr(001). Des simulations DFT complètent leur travail, et soulèvent notamment la question de la nécessité non seulement de tenir compte du couplage avec le substrat, mais aussi de calculer la conductance le long du profil topographique simulé, pour parvenir à reproduire ces caractéristiques d'inversion du contraste. Ces articles s'inscrivent dans une longue suite de publications où un contraste entre deux "types" de molécules au sein d'une monocouche était observé sur divers substrats, pour la plupart expliqué par une reconstruction de la surface métallique induite par la monocouche de C_{60} .

4.1 Molécule isolée

Nous présentons ici pour mémoire quelques caractéristiques connues de la molécule de C_{60} , dont un calcul analytique des coordonnées des noyaux de carbone dans la géométrie de l'icosaèdre tronqué ('géométrie idéale') qui sont en général calculées de façon numérique ; nous en présentons ici un calcul exact. Un rappel des symétries de la molécule est également rapidement fait. Ce sont d'ailleurs des considérations théoriques sur la stabilité d'une hypothétique molécule 'superaromatique' à 60 atomes de carbone comportant des liaisons π conjuguées qui ont conduit OSAWA [183] en 1970 à conjecturer l'existence du C_{60} en forme d'icosaèdre tronqué (de nombreux calculs de structure électronique exploitant la remarquable symétrie du C_{60} ont rapidement suivi), avant sa découverte¹ par Kroto, Curl et Smalley² *et al.* [184] en 1985.

4.1.1 Symétries et calcul des positions des noyaux

Les 60 atomes de carbone du C_{60} idéal sont répartis aux sommets d'un icosaèdre³ tronqué (solide d'Archimède à 32 faces dont 20 hexagones et 12 pentagones, 60 arêtes partagées par un pentagone et un hexagone et 30 arêtes partagées par deux hexagones). Tous les atomes appartiennent à une même sphère de rayon $R_0 \approx 3.52$ Å. La molécule présente en réalité des faces polygonales non régulières, avec les liaisons adjacentes à deux hexagones présentant un caractère de double liaison (notées 6-6, de longueur $r_{66} \approx 1.38$ Å à 4 K) et les liaisons partagées par un pentagone et un hexagone présentant un caractère de liaison simple (notée 5-6, de longueur $r_{56} \approx 1.46$ Å à 4 K, mesures par résonance magnétique nucléaire du solide (LECLERCQ *et al.* [185], 1993)). Les éléments de symétrie du groupe de l'icosaèdre tronqué⁴ comptent un centre

1. fortuite, ces chimistes cherchaient à comprendre l'apparition de longues chaînes carbonées dans l'espace interstellaire, en vaporisant du graphite par irradiation laser

2. Prix Nobel de chimie 1996, "for their discovery of fullerenes"

3. solide de Platon

4. noté I_h ou $m35$, produit direct du groupe de symétrie I de l'icosaèdre seul par le groupe contenant l'identité et l'inversion $\{\hat{1}, \hat{I}\}$

d'inversion, 6 axes d'ordre 5 passant par les centres de deux pentagones opposés, 10 axes d'ordre 3 passant par les centres de deux hexagones opposés et 15 axes d'ordre 2 passant par les milieux de deux liaisons opposées.

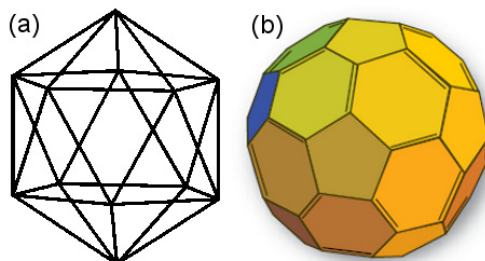


FIGURE 4.1 – (a) : icosaèdre et (b) : icosaèdre tronqué (C_{60} "idéal") obtenu en coupant chaque sommet de l'icosaèdre avec un plan passant par le premier tiers, en partant du sommet, de la longueur de chacune des cinq arêtes qui y mènent. Le caractère de double liaison des arêtes séparant deux hexagones adjacents est montré (figure extraite d'Accromaths, vol.2, été 2007).

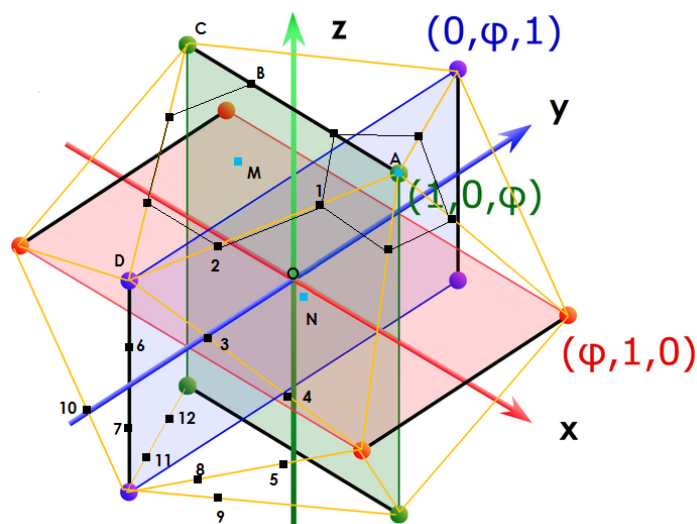


FIGURE 4.2 – Si la longueur des arêtes est ℓ , les coordonnées des sommets de l'icosaèdre (arêtes visibles en jaune) s'écrivent $\frac{\ell}{2}[(\pm 1, \pm \varphi, 0), (0, \pm 1, \pm \varphi), (\pm \varphi, 0, \pm 1)]$. On utilise la symétrie d'ordre 5 pour réduire le calcul à 12 atomes non invariants par les rotations d'angle $2k\pi/5$ autour de OA. Ces atomes sont numérotés de 1 à 12 sur la figure, et appelés C1 à C12. Le point M est le milieu de [BC2].

Les coordonnées des douze sommets de l'icosaèdre peuvent être écrites dans le repère cartésien (x, y, z) de la figure 4.2 en fonction du nombre d'or $\varphi = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$. On a $A(1,0,\varphi)$, $C(-1,0,\varphi)$, $D(0,-\varphi,1)$, d'où $B(-1/3,0,\varphi)$, $C2 = \frac{1}{3}(1,-2\varphi,2+\varphi)$ et donc $M = \frac{1}{3}(0,-\varphi,1+2\varphi)$. L'angle diédral θ_{ph} entre un pentagone et un hexagone adjacents est donc tel que

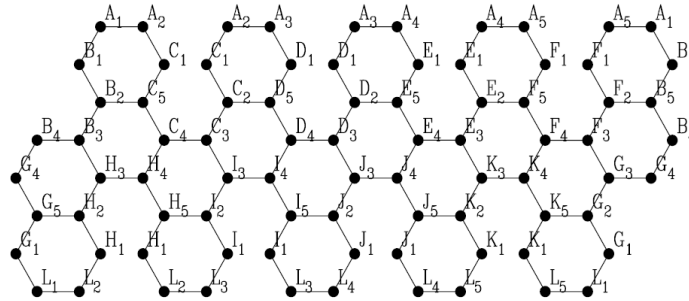
$$\vec{OA} \cdot \vec{OM} = OA \cdot OM \cdot \cos(\pi - \theta_{ph})$$

et on trouve $\cos(\theta_{ph}) = -\sqrt{\frac{3\varphi^2-1}{3(1+\varphi^2)}} = -\frac{1}{15}\sqrt{75+30\sqrt{5}}$. De même, le milieu N de [C1C4] est en $\frac{1}{3}(1+\varphi, -1-\varphi, 1+\varphi)$ et donc le produit scalaire $\vec{OM} \cdot \vec{ON}$ donne $\cos(\theta_{hh}) = -\frac{\sqrt{5}}{3}$ pour l'angle diédral entre deux hexagones adjacents.

4.1.2 Calcul des niveaux d'énergie dans l'approximation de la liaison forte

Le C_{60} comporte 240 électrons de valence dont 180 électrons s sont investis dans des liaisons σ avec les trois atomes voisins de chaque carbone de la cage. Ces liaisons stabilisent la structure et leur énergie est très en dessous de celle des liaisons π formées par les 60 électrons restants, qui participent à la conduction. Ces liaisons forment donc les orbitales observables en spectroscopie tunnel, c'est pourquoi nous n'avons inclus que les orbitales atomiques p_z dans le calcul liaison forte.

Il faut se donner une numérotation des atomes et ainsi fixer l'ordre des vecteurs propres pour pouvoir les utiliser de façon consistante. La numérotation choisie suit le schéma suivant, où les pentagones sont numérotés par une lettre X=A à L (puis A=1, B=2, etc) et les atomes de chaque pentagone par un chiffre N (extrait de AVISHAI & LUCK [186], 2008). Le numéro n d'un atome est calculé selon $n=5(X-1)+N$. On garde cet ordre une fois pour toutes.



On choisit l'intégrale de saut t_{56} entre deux atomes d'une liaison 5-6 comme unité d'énergie $-t_{56} \equiv +1$ arbitraire, conservée dans tout ce qui suit. On ne considère que l'hybridation entre premiers voisins, le hamiltonien contient donc 2×90 termes non nuls, tous égaux à -1 si l'on fait le choix de négliger la différence⁵ entre les intégrales de saut 5-6 et 6-6. Dans le cas contraire, l'intégrale de saut t_{66} entre deux atomes engagés dans une liaison 6-6 est calculée en première approximation (MANOUSAKIS [187], 1991) par $\frac{t_{66}}{t_{56}} \sim \left(\frac{r_{56}}{r_{66}}\right)^2$, i.e. $t_{66} \approx -1.1$.

5. La double liaison étant plus courte, l'intégrale de saut est plus grande (et ce d'autant plus que la température est basse, les liaisons simples s'allongeant et les doubles se contractant en conséquence d'une plus grande localisation des électrons). La valeur exacte des longueurs de liaison importe peu dans la mesure où les variations en fonction des méthodes expérimentales ou de la température ne modifient que très peu l'aspect des orbitales moléculaires.

Le hamiltonien est maintenant écrit sur la base des orbitales atomiques (OA) dans un ordre donné, et sa diagonalisation fournit 60 états propres (orbitales moléculaires, OM) et leur énergie associée. Les symétries de la molécule induisent un certain nombre de dégénérescences, dont le degré ne peut excéder l'ordre de plus haute symétrie, égal à 5 ici. Dans le cas où $t_{66} = t_{56}$, il y a 15 énergies propres, dont une dégénérescence accidentelle (de degré $9=4+5$), levée si l'on pose $t_{66} = 1.1 t_{56}$. On a donc 16 niveaux d'énergie en liaison forte, qui est aussi le nombre de représentations irréductibles du groupe I_h (principe de Wigner [188]). C'est ce dernier choix qui est fait dans les simulations qui suivent. Voici pour mémoire les niveaux discrets issus de la diagonalisation du hamiltonien liaison forte en unités d'intégrale de saut 5-6 (numéro de niveau, degré de dégénérescence, énergie) :

niveau	deg	energie	
1.	1.	- 3.10001	
2.	3.	- 2.84762	
3.	5.	- 2.37532	
4.	3.	- 1.83498	
5.	4.	- 1.65871	
6.	4.	- 1.06844	
7.	5.	- 1.03494	HOMO-1
8.	5.	- 0.6662	HOMO
9.	3.	0.22958	LUMO
10.	3.	0.48196	LUMO+1
11.	5.	1.31025	
12.	3.	1.453	
13.	5.	1.66619	
14.	4.	2.06843	
15.	4.	2.6587	
16.	3.	2.71803	

Dans ce calcul, la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) est 5 fois dégénérée (orbitale numéro 8, figure 4.3), la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) et la LUMO+1 sont 3 fois dégénérées.

4.1.3 Densité d'états locale du C_{60} isolé

Pour se faire une première idée de l'aspect des orbitales moléculaires, nous avons calculé la distribution spatiale de la probabilité de présence des électrons de la molécule isolée sur une sphère de rayon $R_0+6 \text{ \AA}$, pour se placer à une distance plausible dans une mesure STS. Ce calcul est rapide et donne la possibilité d'examiner plusieurs géométries d'adsorption sur la même image calculée en faisant tourner la molécule.

On suppose ici la figure de conductance directement donnée par la densité de probabilité de présence des électrons sur ce profil pour chaque orbitale

moléculaire, qu'on assimile à la densité d'états locale (LDOS). La base choisie est restreinte aux orbitales $2p_z$ du carbone, qu'on suppose orientées radialement, en suivant un argument de symétrie. Notant c_{jk} les 60 coordonnées du vecteur propre numéro j où $k \in [1..60]$ et $p_z^k(\vec{r})$ l'OA p de l'atome k au point \vec{r} , dont l'axe z_k du repère sphérique local passe par le centre de la molécule et par le noyau de l'atome, et est orienté vers l'extérieur de la molécule. L'OM j s'écrit donc

$$\psi_j(\vec{r}) = \sum_{k=1}^{60} c_{jk} p_z^k(\vec{r}) \quad (4.1)$$

La base d'OA utilisée est celle des orbitales p_z de l'hydrogène corrigées par la méthode de Slater prenant en compte une charge nucléaire effective Z_{eff} vue par les électrons $2p$. On trouve pour un électron $2p$:

$Z_{\text{eff}} = 6 - 3 \times 0.35 - 2 \times 0.85 = 3.25$. Cette correction revient à remplacer le rayon de Bohr a_0 par un rayon effectif a_0/Z_{eff} :

$$p_z(r, \theta) = \frac{Z_{\text{eff}}^{5/2} \cdot r}{4a_0 \sqrt{2\pi a_0^3}} \exp\left(\frac{-Z_{\text{eff}} \cdot r}{2a_0}\right) \cos\theta \quad (4.2)$$

où la convention d'écriture du repère sphérique est celle du Cohen-Diu-Laloë [133]. En raison de la dégénérescence d'ordre g_ℓ d'un niveau ℓ considéré, c'est la somme des modules au carré des OM d'un groupe dégénéré qui donne la figure de conductance à une énergie propre donnée E_ℓ :

$$\rho_\ell(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{g_\ell} |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad (4.3)$$

La LDOS est calculée sur un cinquième de sphère et reconstituée sur une sphère par rotations de $2\pi/5$. Il faut noter ici que cette symétrie d'ordre 5 (parmi d'autres) est perdue dans les OM individuelles au sein d'un groupe dégénéré. C'est seulement en sommant les carrés de ces fonctions d'onde que les symétries sont retrouvées dans l'OM 'totale'. Cette propriété a été utile pour confirmer la validité de la méthode. La figure 4.3 montre les orbitales obtenues par ce calcul. On peut remarquer que les pentagones apparents ne sont pas toujours issus des pentagones atomiques mais sont parfois tournés de $\pi/5$ par rapport à ceux-ci. On voit aussi que la LDOS dessine toujours les pentagones et jamais les hexagones (une explication en est donnée par WANG *et al.* [189] (2001), invoquant le fait que les liaisons 5-6 résultent d'une hybridation sp^2). La complémentarité des LUMO et LUMO+1 n'est pas retrouvée (OM n°9 et 10 de la figure 4.3).

4.2 Molécule couplée au substrat

Nous considérons maintenant la molécule couplée à un quasi-continuum d'états d'une surface métallique isotrope sur laquelle est adsorbée la molé-

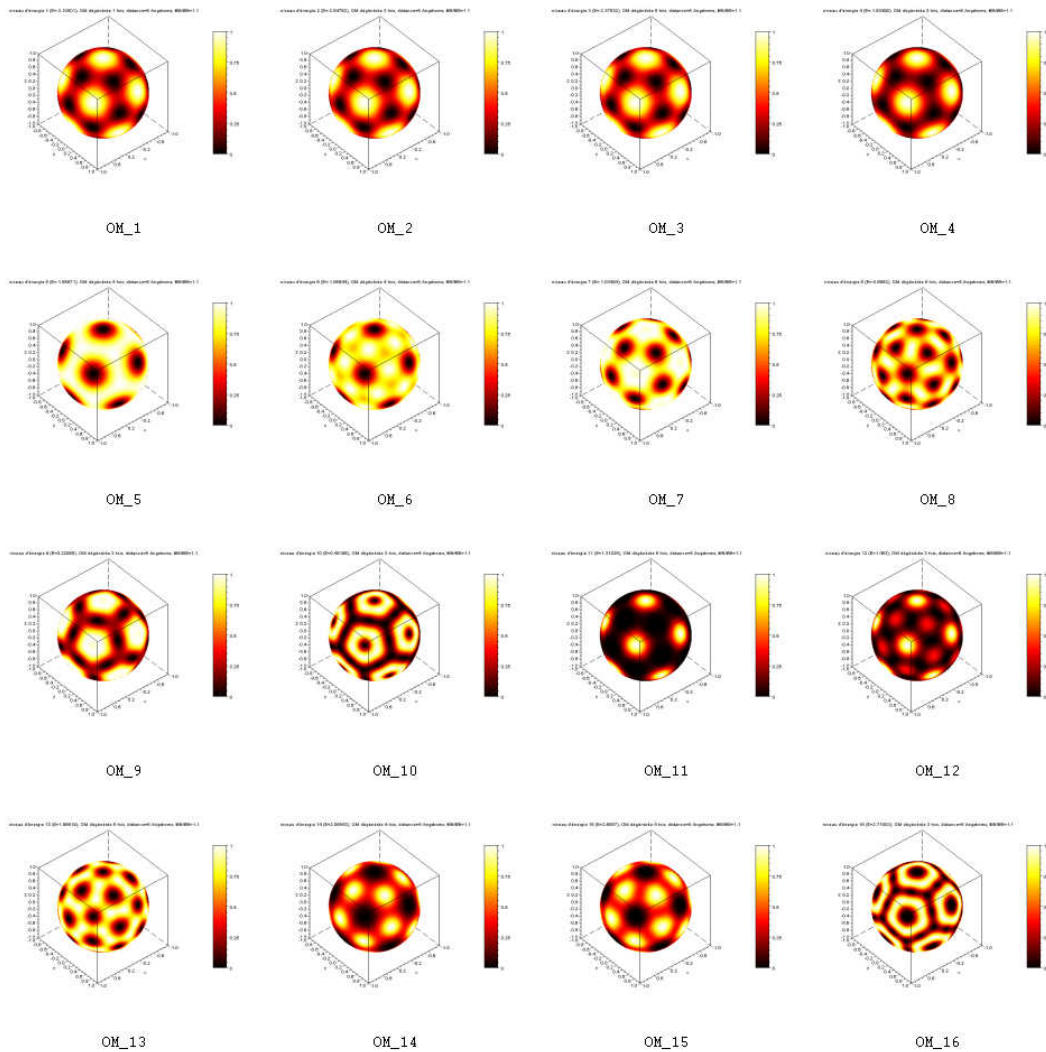


FIGURE 4.3 – Coupe des OM totales (expression (4.3)) par une sphère de rayon $R_0 + 6 \text{ \AA}$. Les couleurs codent la LDOS (plus clair=plus élevée)

cule. L'interaction de la molécule avec le substrat est prise en compte en utilisant la méthode de la fonction de Green. On peut envisager l'adsorption d'une molécule de C_{60} sur un pentagone, sur un hexagone, sur une liaison 5-6, sur une liaison 6-6, voire sur un seul atome [28]. Les effets de la géométrie de l'adsorption pourront ainsi être inclus. Nous avons fait en sorte que les calculs puissent être refaits sans appel à des références extérieures, c'est pourquoi certains résultats 'élémentaires' sont redémontrés en annexe.

La densité d'états locale s'écrit

$$\rho(\vec{r}, E) = \sum_{n,m} \langle n | \Omega(E - H) | m \rangle p_z(\vec{r} - \vec{r}_n) p_z(\vec{r} - \vec{r}_m) \quad (4.4)$$

où n, m parcourent l'ensemble des indices des atomes du C₆₀ et

$$\Omega(E - H) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} G(E + i\varepsilon) \quad (4.5)$$

où pour une variable complexe z quelconque

$$G(z) = (zI - H)^{-1} \quad (4.6)$$

définit la fonction de Green associée au système dans l'expression 4.5. I est la matrice identité de la dimension de H . Nous l'omettrons par la suite.

4.2.1 Calcul de la fonction de Green dans l'espace direct

Nous présentons ici une première méthode de couplage, dans l'espace direct, qui revient à considérer que chaque atome du polygone est couplé de façon indépendante au quasi-continuum (N états, où N est un entier arbitrairement grand). Son écriture simple permet de présenter le principe détaillé du calcul. Dans la section suivante, nous présenterons une méthode équivalente, dans l'espace réciproque, dont les principes calculatoires sont identiques. Cette seconde méthode, bien que parfaitement équivalente, donne une vision différente et plus naturelle du problème. Elle revient à coupler tous les atomes à tous les états du continuum susceptibles de se coupler à la molécule en suivant des arguments de symétrie. Ici, le hamiltonien du système {molécule+substrat} s'écrit

$$H = \begin{bmatrix} H_{\text{mol}} & \tau \\ \tau^\dagger & H_{\text{sub}} \end{bmatrix} \quad (4.7)$$

où H_{mol} est le hamiltonien 60×60 de la molécule et H_{sub} le hamiltonien $nN \times nN$ du substrat, diagonal par blocs eux-mêmes diagonaux par un choix approprié de la base, chacun représentant un quasi-continuum de niveaux : $(E_1^1, \dots, E_1^N), \dots, (E_n^1, \dots, E_n^N)$. Les éléments non nuls de la sous-matrice τ , de dimension $60 \times nN$, correspondent aux atomes couplés à un continuum. Si le couplage s d'un atome donné i à tous les éléments $E_1 \dots E_N$ du continuum est supposé identique, la ligne i correspondante est une ligne $1 \times N$ de s (notons qu'en toute généralité, ce paramètre de couplage est complexe. Nous le traitons comme un réel $s < 0$ dans toute la suite). Les atomes du C₆₀ étant tous équivalents⁶, la matrice τ s'écrit donc, par exemple pour $n = 2$ avec les atomes

6. En toute rigueur, si la longueur de cohérence de phase du bain est grande devant la dimension caractéristique du polygone couplé (typiquement le diamètre du cercle circonscrit au polygone).

1 et 3 couplés au substrat :

$$\tau = \begin{bmatrix} s & \cdots & s & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & s & \cdots & s \\ 0 & & \cdots & & & 0 \\ \vdots & & \ddots & & & \vdots \\ 0 & \cdots & & & & 0 \end{bmatrix} \quad (4.8)$$

Il est possible de réduire le hamiltonien du système à un hamiltonien 'effectif' de la dimension du hamiltonien moléculaire incluant le couplage via un terme de self-energy $\Sigma(E)$, en utilisant l'équation de Dyson (4.38). Ce terme conduit à un élargissement et un décalage des niveaux, dont la dégénérescence est éventuellement levée par le couplage. On sépare le hamiltonien en deux parties, l'une diagonale par blocs représentant le système non couplé et l'autre contenant les termes de couplage τ et τ^\dagger

$$H \equiv H_0 + W = \begin{bmatrix} H_{\text{mol}} & 0 \\ 0 & H_{\text{sub}} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & \tau \\ \tau^\dagger & 0 \end{bmatrix} \quad (4.9)$$

D'après l'équation de Dyson et en posant

$$G \equiv \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad g_0 \equiv \begin{bmatrix} g_{11} & g_{12} \\ g_{21} & g_{22} \end{bmatrix}$$

l'indice 1 représentant la partie molécule et l'indice 2 la partie substrat, on a donc

$$G = \begin{bmatrix} g_{11} & 0 \\ 0 & g_{22} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} g_{11} & 0 \\ 0 & g_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & \tau \\ \tau^\dagger & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{bmatrix} \quad (4.10)$$

Seul le terme G_{11} , représentant la molécule 'perturbée', nous intéresse. Après calcul

$$G_{11} = \frac{g_{11}}{1 - g_{11}\tau g_{22}\tau^\dagger} = \frac{1}{E - H_{\text{mol}} - \Sigma(E)} \quad (4.11)$$

où

$$\Sigma(E) = \tau g_{22} \tau^\dagger \quad (4.12)$$

où $g_{22} = \frac{1}{E - H_{\text{sub}}}$ est la fonction de Green du substrat non couplé. Le hamiltonien H_{sub} étant diagonal, on a directement

$$g_{22} = \begin{bmatrix} \boxed{\begin{matrix} \frac{1}{E-E_1^1} & & \\ & \ddots & \\ & & \frac{1}{E-E_1^N} \end{matrix}} & & \\ & \ddots & \\ & & \boxed{\begin{matrix} \frac{1}{E-E_n^1} & & \\ & \ddots & \\ & & \frac{1}{E-E_n^N} \end{matrix}} \end{bmatrix} \quad (4.13)$$

et l'expression (4.8) de τ permet de calculer la self-energy. Reprenons l'exemple des deux atomes 1 et 3 couplés à deux continus indépendants. On obtient la matrice de self-energy 60×60 :

$$\Sigma(E) = \begin{bmatrix} \sum_i \frac{s^2}{E-E_1^i} & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \sum_i \frac{s^2}{E-E_3^i} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \end{bmatrix} \quad (4.14)$$

Cette matrice peut également être écrite sous forme condensée, en utilisant le fait que le couplage s est indépendant de l'atome et du continuum considéré et le fait que la densité d'états du continuum étant ici prise indépendante de l'énergie, la trace partielle de la matrice de Green $\sum_i \frac{1}{E-E_j^i}$ est égale à $-i\pi\rho_0$ où ρ_0 est la densité d'états du continuum j correspondant (démonstration en annexe)⁷ :

$$\Sigma(E) = -i\pi\rho_0 \frac{\tau\tau^\dagger}{N} \quad (4.15)$$

La matrice τ peut donc être réécrite comme une matrice $60 \times n$ en remplaçant chaque ligne de s dans (4.8) par un unique élément de matrice et poser $N = 1$ dans (4.15), ce qu'on peut vérifier en faisant le produit matriciel $\tau\tau^\dagger$ pour retrouver l'expression 4.14 :

$$\Sigma(E) = -i\pi\rho_0 s^2 \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \end{bmatrix} \quad (4.16)$$

Les expressions (4.15), (4.11) et (4.4) permettent maintenant le calcul numérique de la LDOS.

4.2.2 Calcul de la fonction de Green dans l'espace réciproque : symétrie des bains

Une autre possibilité, équivalente, est de considérer un couplage par un ensemble de n atomes présentant une symétrie de rotation d'ordre n (cas

7. Dans le cas général, la densité d'états du continuum s'écrit en fonction de la trace de la matrice de Green du substrat non couplé : $D(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Tr} \{ \text{Im} g_{22}(E) \}$

d'une adsorption sur un polygone régulier ou sur deux atomes adjacents). Dans ce cas, le couplage de chaque atome. L'atome j est couplé à chaque état du quasi-continuum k par un terme de couplage prenant en compte la symétrie des états du bain susceptibles de se coupler par les mêmes invariances :

$$\frac{s_k}{\sqrt{n}} e^{j \times k \frac{2i\pi}{n}} \quad (4.17)$$

Cette approche est plus naturelle : on considère le paramètre de couplage comme un complexe dont la phase est définie en tenant compte des symétries des états d'un unique bain compatibles avec celle du pentagone couplé. Dans la suite, nous appelons 'paramètre de couplage' le réel s_k , ce qui revient à intégrer sa phase dans une redéfinition des états du bain qui interviennent dans le couplage. Le facteur $1/\sqrt{n}$ est simplement un facteur de normalisation qui apparaît lors de la transformation de Fourier. L'indice k du paramètre de couplage dans l'expression 4.17 indique la dépendance de l'intensité du couplage d'un atome du polygone à l'état k considéré du quasi-continuum. Nous avons négligé cette dépendance par souci de simplification, les résultats confirmant que la prise en compte de cette dépendance n'est pas nécessaire.

Par exemple, reprenant le cas des deux atomes 1 et 3 couplés à deux bains indépendants, en supposant une numérotation telle qu'ils soient adjacents, chaque élément du quasi-continuum étant couplé de façon identique, τ est une matrice $60 \times 2N$:

$$\tau = \frac{s}{\sqrt{2}} \left[\begin{array}{ccc|ccc} e^{1 \times 1 \frac{2i\pi}{2}} & \dots & e^{1 \times 1 \frac{2i\pi}{2}} & e^{2 \times 1 \frac{2i\pi}{2}} & \dots & e^{2 \times 1 \frac{2i\pi}{2}} \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ e^{1 \times 2 \frac{2i\pi}{2}} & \dots & e^{1 \times 2 \frac{2i\pi}{2}} & e^{2 \times 2 \frac{2i\pi}{2}} & \dots & e^{2 \times 2 \frac{2i\pi}{2}} \\ 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & & & & & \vdots \\ 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 \end{array} \right] \quad (4.18)$$

Contrairement à l'approche dans l'espace direct (matrice 4.8), il faut ici écrire les termes de couplage complexes entre chaque atome et chaque état correspondant du bain. Il s'agit donc d'une manière de considérer que chaque atome est couplé à chaque bain (plus exactement à chacun des n états considérés du même bain). De la même façon que dans la section précédente, effectuer le produit matriciel 4.12 donnant la self-energy permet *in fine* de factoriser les facteurs de couplage 4.17 et donc de faire apparaître les traces partielles de la fonction de Green du substrat g_{22} , donnant chacune, dans le cas de densités d'états constantes ρ_0^k pour chaque bain k , un terme $-i\pi\rho_0^k$, qu'on prend identique pour tous les bains. Sous ces hypothèses, la self-energy peut donc s'écrire

$$\Sigma(E) = -i\pi\rho_0\tau\tau^\dagger \quad (4.19)$$

avec τ écrit cette fois comme une matrice 60×2 :

$$\tau = \frac{s}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} e^{1 \times 1 \frac{2i\pi}{2}} & e^{2 \times 1 \frac{2i\pi}{2}} \\ 0 & 0 \\ e^{1 \times 2 \frac{2i\pi}{2}} & e^{2 \times 2 \frac{2i\pi}{2}} \\ 0 & 0 \\ \vdots & \vdots \\ 0 & 0 \end{bmatrix} = s \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ 0 & 0 \\ 1 & 1 \\ 0 & 0 \\ \vdots & \vdots \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.20)$$

L'ensemble des résultats présentés par la suite utilisent cette méthode de couplage. Dans la section suivante, nous montrons que ces deux méthodes sont équivalentes.

4.2.3 Densité d'états totale

La densité d'états totale (densité spectrale) est proportionnelle à la trace de la partie imaginaire de G_{11} , d'après l'expression 4.47 donnée en annexe.

4.2.3.1 Evolution des spectres avec la force du couplage

Une image globale de l'évolution des spectres avec la force du couplage s peut être obtenue en représentant les résonances dans le plan $(E, |s|)$ (figure 4.4). Pour $s = 0$, on retrouve le spectre discret de la molécule isolée. A mesure que le couplage augmente, on observe l'élargissement attendu des pics, puis le spectre redevient discret. Une analyse de cette dernière observation à la limite du couplage fort est faite dans la section 4.2.4. Les figures 4.4 et 4.5 montrent par ailleurs que la question de la valeur de s est centrale. La position et le nombre des résonances varient en effet rapidement dans l'intervalle "physique", *i.e.* de $|s| \approx 0$ (limite de la physisorption) à $|s| \approx 1$ (chimisorption). La valeur de l'intégrale de saut t entre atomes de carbone adjacents est d'environ 2 eV [190]. Nous avons retenu une valeur intermédiaire $|s| = 0.6$ pour présenter les résultats, soit environ la moitié de l'intégrale de saut C-C. Notons que si les spectres sont rapidement affectés par des variations du paramètre de couplage de seulement quelques dixièmes d'intégrale de saut, les figures de conductance simulées sont assez robustes autour de la valeur retenue bien que les levées de dégénérescence et la position des résonances soient différentes. Par conséquent, certains états ne sont pas identifiés de la même façon avec une valeur du couplage différente. Nous en donnerons un exemple plus loin (section 4.3.2).

La figure 4.5 confirme que la méthode de la section 4.2.1 donne une évolution identique des spectres avec s . Dans le cas de deux atomes, on peut en faire une démonstration rapide : le produit $\tau\tau^\dagger$ s'écrit directement, d'après

l'expression 4.20 :

$$\tau\tau^\dagger = \left(\frac{s}{\sqrt{2}}\right)^2 \begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \cdots & & & & 0 \\ \vdots & \ddots & & & & \vdots \\ 0 & \cdots & & & & 0 \end{bmatrix} \quad (4.21)$$

où le facteur $1/\sqrt{2}$ apparaît comme un facteur de normalisation par comparaison avec l'équation 4.16.

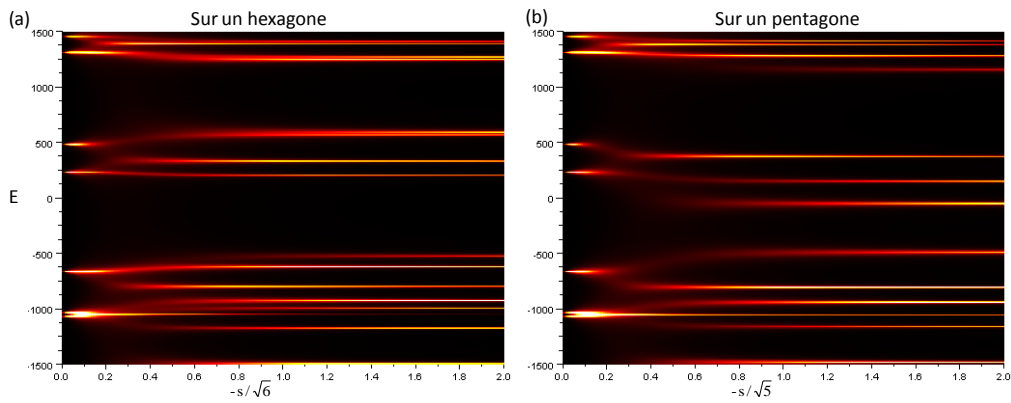


FIGURE 4.4 – Calcul suivant la méthode de couplage de la section 4.2.2 de spectres dans le plan $(E, |s|)$. Couplage par un hexagone (a), par un pentagone (b) dans l'intervalle $|s|/\sqrt{n} \in [0, 2]$. En ordonnée, l'énergie est donnée en millièmes d'unité d'intégrale de saut t_{56} .

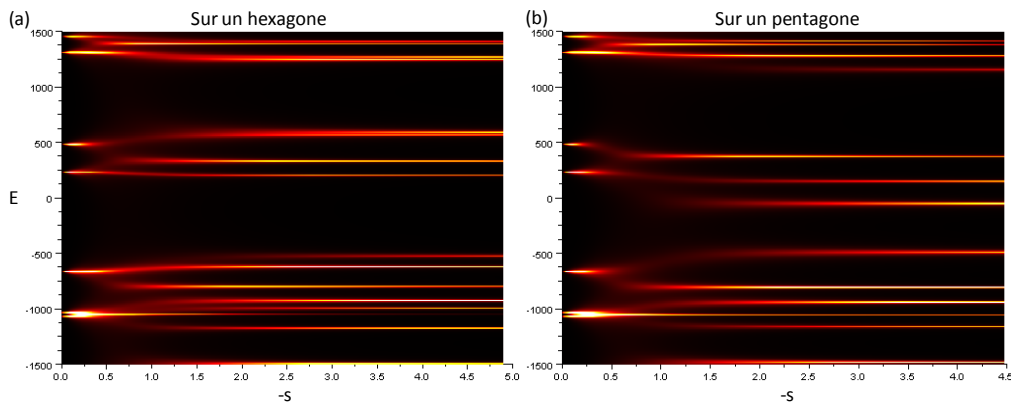


FIGURE 4.5 – Calcul suivant la méthode de couplage de la section 4.2.1 de spectres dans le plan $(E, |s|)$. Couplage par un hexagone (a), par un pentagone (b) dans l'intervalle $|s| \in [0, 2\sqrt{n}]$. Les spectres sont parfaitement superposables à ceux de la figure précédente. L'intervalle 'physique' correspond à $|s| \in [0, 1]$.

4.2.3.2 Influence de la géométrie d'adsorption

La figure 4.6 montre la densité spectrale calculée pour deux géométries d'adsorption observées expérimentalement sur le Cr(001), un C_{60} adsorbé sur une face hexagonale et sur une face pentagonale.

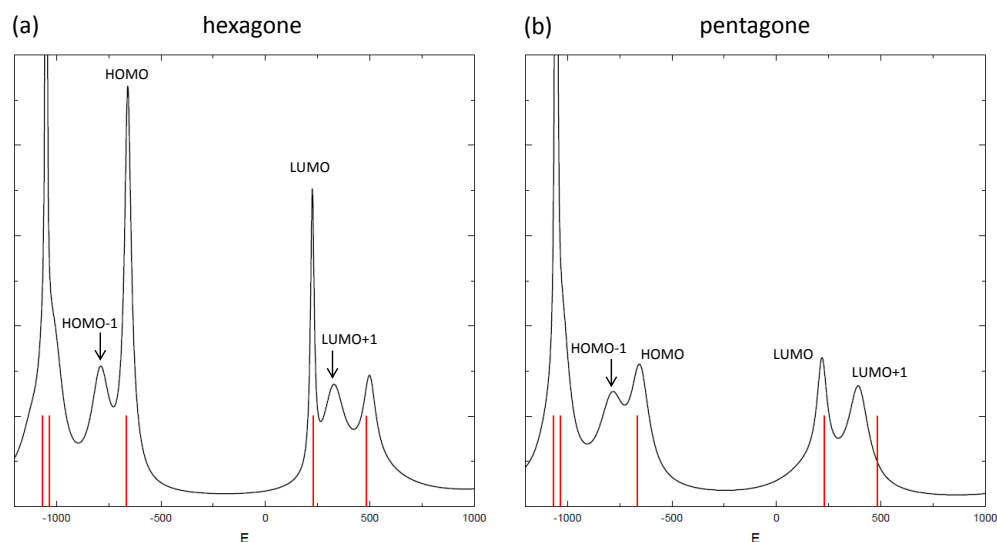


FIGURE 4.6 – (a) : exemple de spectre pour un couplage $|s| = 0.6|t_{56}|$ pour un C_{60} posé sur un hexagone, sur un intervalle restreint aux états potentiellement observables en STS. (b) : idem pour un C_{60} posé sur un pentagone. La position des niveaux discrets de la molécule isolée est rappelée. Les résonances libellées correspondent aux images calculées de la figure 4.10.

Ce calcul donné à titre d'exemple est mené avec une valeur de $|s|=0.6$. Un examen attentif de la figure 4.5 montre qu'autour de la valeur choisie, des levées de dégénérescence et des variations importantes de la position et de l'intensité des résonances interviennent. Par exemple, la HOMO-1 qui apparaît sur le spectre (b) de la figure 4.6 n'est plus qu'un épaulement à peine visible pour $|s|=0.5$ et ne sera pas identifiée comme un état de la molécule, alors qu'elle dépasse la HOMO en intensité pour $|s|=0.7$. Ces modifications induites par un paramétrage *ad hoc* montrent bien les limites du modèle pour l'identification des orbitales, mais quel que soit le choix effectué, on retrouve des cartes de STS particulièrement proches des observations expérimentales, en dépit d'une identification parfois erronée (section 4.3.2.1).

4.2.4 Cas limite du couplage fort au substrat

Nous avons vu sur la figure 4.5 qu'aux interactions très fortes avec le métal, les spectres redevenaient discrets. Dans le cas de l'adsorption du C_{60} sur une surface métallique avec un couplage t entre atomes de carbone voisins, les

valeurs pertinentes de s se trouvent dans l'intervalle $0 < |s| \sim |t|$. Nous avons cherché à démontrer que dans la limite (non physique) d'un couplage $s \gg t$, la DOS d'une molécule de N atomes, couplée par $n < N$ de ses atomes à un continuum redevient celle d'une molécule isolée de $N - n$ atomes, dont les niveaux sont discrets⁸

Nous traitons ici par la méthode de la fonction de Green le cas général d'une molécule de N atomes couplée par $n < N$ atomes au continuum. On reprend donc un hamiltonien $N \times N$ similaire à 4.9, qu'on réécrit en découpant H_{mol} en deux sous-matrices

$$H = \begin{bmatrix} H_{N-n} & B & 0 \\ B^\dagger & \boxed{H_n \quad S} \\ 0 & \boxed{S^\dagger \quad H_{\text{sub}}} \end{bmatrix} \quad (4.22)$$

où l'on fait apparaître explicitement la matrice B de taille $(N - n) \times n$ des couplages premiers voisins entre les atomes des morceaux N et $N - n$. Il reste à calculer la self-energy correspondant au bloc h encadré dans 4.22, représentant l'influence de l'ensemble {morceau n +substrat} sur la partie non directement couplée de la molécule :

$$\Sigma(E) = TGT^\dagger \quad (4.23)$$

où $T \equiv [B \quad 0]$. Si on écrit

$$G \equiv \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{bmatrix} = (E - h)^{-1}$$

la fonction de Green associée à h , on a

$$\Sigma(E) = BG_{11}B^\dagger \quad (4.24)$$

L'inversion d'une matrice

$$M = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix}$$

définie par blocs carrés peut se faire par exemple en utilisant le complément de Schur J de D dans M :

$$J = A - BD^{-1}C$$

et

$$M^{-1} = \begin{bmatrix} J^{-1} & -J^{-1}BD^{-1} \\ -D^{-1}CJ^{-1} & D^{-1} + D^{-1}CJ^{-1}BD^{-1} \end{bmatrix}$$

8. Le cas $n = N$, *i.e.* lorsque l'ensemble des atomes d'une molécule est couplé à un bain d'électrons, correspondrait au contraire à un élargissement des résonances lorsque s croît, tel que les spectres correspondants sont plats et d'amplitude comparable partout sur la molécule. Nous avons montré analytiquement sur l'exemple du C_{60} qu'en couplant l'ensemble des 60 atomes de la molécule à un continuum, on observe bien un élargissement continu de l'ensemble des pics de DOS avec s jusqu'à leur disparition. Expérimentalement, ce cas est à rapprocher d'une molécule plane chimisorbée sur un métal. On peut citer le cas du pentacène, dont une équipe d'IBM Zürich a cherché à observer davantage d'états en STM en découplant la molécule du métal grâce à un film mince de NaCl/Cu(111) (avec des simulations d'images STM par ESQC (Electron Scattering Quantum Chemistry) par l'équipe de C. Joachim à Toulouse) REPP *et al.* [191], 2005. Une étude sans couche isolante de découplage a été effectuée quelques années plus tard par SOE *et al.* [192].

Ici,

$$M = (E - h)$$

et donc

$$J = (E - H_n) - S(E - H_{\text{sub}})^{-1} S^\dagger$$

et

$$G_{11} = J^{-1}$$

Il est toujours possible d'écrire $S = sI = S^\dagger$ et H_{sub} diagonales, en ordonnant correctement les bases (avec $s \in \mathbb{R}$ et après avoir réduit la matrice S comme on l'a fait pour 4.8, cf. annexe) :

$$G_{11} = [(E - H_n) - s^2(E - H_{\text{sub}})^{-1}]^{-1} \quad (4.25)$$

La matrice $(E - H_n)$ n'est pas diagonale dans le cas général, mais c'est le cas de $s^2(E - H_{\text{sub}})$. Les termes diagonaux de J sont donc tous de l'ordre k de s^2 par rapport aux termes non diagonaux. Son inverse

$$J^{-1} = \frac{1}{\det J} {}^t \text{co}J$$

est la transposée de la matrice des cofacteurs divisée par le déterminant de J . Ce déterminant est d'ordre k^n alors que les cofacteurs sont d'ordre k^{n-1} sur la diagonale et k^{n-2} hors diagonale. L'ordre des termes est donc $1/k$ sur la diagonale et $1/k^2$ partout ailleurs. L'ensemble des termes de G_{11} tend donc vers 0 quand s tend vers l'infini, c'est-à-dire que $\Sigma(E)$ tend vers 0. Le calcul du spectre sur le morceau $(N - n)$ couplé au morceau n lui-même couplé au continuum donnerait donc

$$D_{N-n}(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \text{Tr} \left\{ \text{Im} \frac{1}{E + i\eta - H_{N-n} - \Sigma(E)} \right\} \quad (4.26)$$

où apparaît l'expression du spectre du morceau $(N-n)$ isolé dans le cas où $\Sigma(E) \rightarrow 0$. Une simulation numérique de DOS pour un C₅₅ isolé comparée à la simulation aux grands s "confirme" cette démonstration : les spectres obtenus par les deux approches sont parfaitement superposables.

4.2.5 Calcul incluant la polarisation de spin des électrodes

On reprend l'expression 4.14 de la self-energy, dans laquelle on peut factoriser le module au carré du couplage s . Les traces partielles de $g_{22}(E)$

$$\sum_m \frac{1}{E - E_j^m}$$

sont les mêmes quel que soit j puisque les continus considérés sont identiques. On écrit $\text{Tr} \{g_{22}^m\}$ cette quantité, et on a en toute généralité :

$$\text{Tr} \{g_{22}^m\} = \text{Re} [\text{Tr} \{g_{22}^m\}] + i \text{Im} [\text{Tr} \{g_{22}^m\}] = -\pi \mathcal{H}\{D(E)\} - i\pi D(E) \quad (4.27)$$

en vertu de la relation de Kramers-Krönig appliquée à $g_{22}^m(E)$ [26]. \mathcal{H} désigne la transformation de Hilbert

$$\mathcal{H}\{D(E)\} = \frac{1}{\pi} \text{vp} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{D(e)}{E - e} de \quad (4.28)$$

expression dans laquelle vp désigne la valeur principale de Cauchy de l'intégrale. Finalement, l'expression suivante de la self-energy est implémentée numériquement

$$\Sigma(E) = s^2 [-\pi \mathcal{H}\{\rho_{\sigma}(E)\} - i\pi \rho_{\sigma}(E)] \cdot t \cdot t^{\dagger} \quad (4.29)$$

où $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$ et où la matrice t est une matrice $60 \times n$ calculée comme en 4.2.2.

La densité d'états de spin 'up' $\rho_{Cr\uparrow}(E)$ de la bande d de la surface de Cr(001) est modélisée par une distribution gaussienne centrée en $E_0 > 0$, de largeur totale à mi-hauteur L et d'amplitude A :

$$\rho_{Cr\uparrow}(E - E_0) = A \exp\left(-\frac{4 \ln 2 (E - E_0)^2}{L^2}\right) \quad (4.30)$$

On prend la densité d'états de spin 'down' symétrique de la DOS 'up' par rapport au niveau de Fermi : $\rho_{Cr\downarrow}(E + E_0)$. Les spectres correspondants sont ensuite calculés comme en 4.2.3. La figure 4.7 présente un exemple de spectre obtenu par ce calcul.

La magnétorésistance tunnel (TMR, ou plutôt la magnétoconductance, TMC) est la différence des conductances différentielles entre les configurations parallèle et antiparallèle des aimantations de la pointe (indice p) et du substrat.

$$\begin{aligned} \text{TMC}(E) &= \frac{dI}{dV} \uparrow\uparrow(E) - \frac{dI}{dV} \uparrow\downarrow(E) \quad (4.31) \\ &\approx [\rho_{C_{60}\uparrow}(E_F + E) \cdot \rho_{p\uparrow}(E_F) + \rho_{C_{60}\downarrow}(E_F + E) \cdot \rho_{p\downarrow}(E_F)] \\ &\quad - [\rho_{C_{60}\uparrow}(E_F + E) \cdot \rho_{p\downarrow}(E_F) + \rho_{C_{60}\downarrow}(E_F + E) \cdot \rho_{p\uparrow}(E_F)] \\ &= [\rho_{C_{60}\uparrow}(E_F + E) - \rho_{C_{60}\downarrow}(E_F + E)] \cdot [\rho_{p\uparrow}(E_F) - \rho_{p\downarrow}(E_F)] \\ &\propto \rho_{C_{60}\uparrow}(E) - \rho_{C_{60}\downarrow}(E) \quad (4.32) \end{aligned}$$

en supposant constantes les densités d'états de spin up et down de la pointe et en prenant $E_F = 0$. La figure 4.8 montre la TMC calculée d'après les spectres de la figure 4.7.

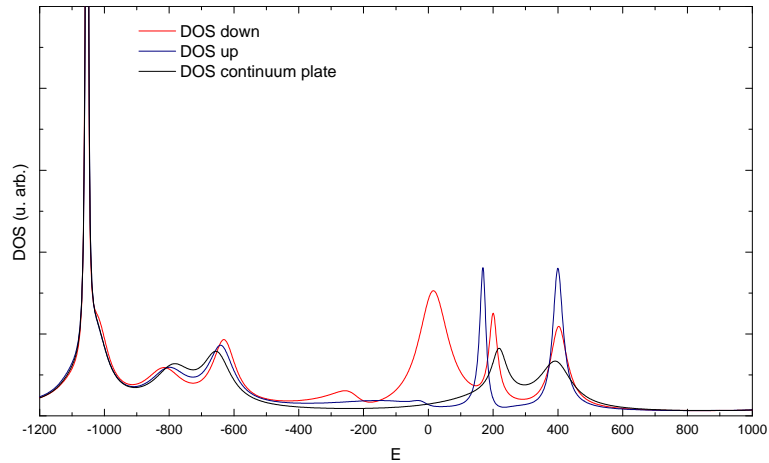


FIGURE 4.7 – Spectres calculés avec $|s| = 0.6|t_{56}|$, $E_0 = |t_{56}|/10$ et $L = |t_{56}|/10$ pour une molécule posée sur un pentagone. Le spectre calculé avec une densité d'états constante est rappelé en noir. On voit que certains états ne sont affectés ni en position ni en amplitude, alors que d'autres le sont fortement, en particulier ceux situés près des pics étroits des canaux up et down du substrat, situés à ± 100 .

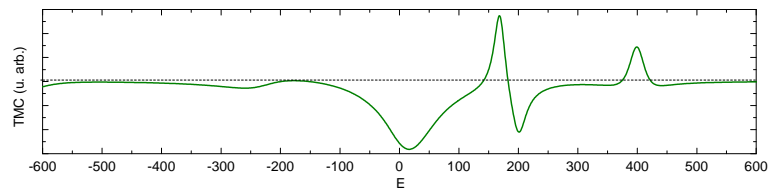


FIGURE 4.8 – Magnétoconductance calculée d'après les spectres de la figure 4.7 suivant l'expression 4.32 entre -600 et +600 millièmes d'intégrale de saut t_{56} .

Ces résultats prospectifs ne peuvent en aucun cas être comparés directement aux données expérimentales du chapitre 5. Les résultats dépendent très sensiblement du paramétrage – arbitraire – du modèle (couplages, position et largeur des DOS du substrat), qui ne peut prétendre qu'à mettre en évidence des comportements grossièrement qualitatifs, mais montrent pour certaines valeurs des paramètres une tendance similaire à l'expérience, avec notamment l'inversion du signe de la TMC de part et d'autre du niveau de Fermi pour certaines valeurs du paramètre de couplage, supérieures à l'unité.

4.3 Simulation d'images de microscopie/spectroscopie tunnel

4.3.1 Principe de la simulation en courant constant

La méthode consiste à calculer le courant comme l'intégrale de la LDOS $\rho(x, y, z, \varepsilon)$ suivant la version simplifiée de Tersoff et Hamann (équation 4.33)

puis à incrémenter ou décrémenter l'altitude z du point en cours selon que le courant calculé est respectivement supérieur ou inférieur au courant de consigne, puis le courant est recalculé. Dès que le courant passe respectivement en dessous ou au-dessus de la valeur de consigne, on arrête le calcul et les coordonnées (x, y, z) de la pointe sont conservées. Le courant de consigne est lui-même fixé en calculant le courant en un point éloigné de la molécule, en choisissant une altitude réaliste au-dessus du métal avec des paramètres d'imagerie standards (typ. $I=1$ nA, $U=1$ V), soit de l'ordre de 10 Å. La contribution du substrat est prise comme un simple terme exponentiel paramétré par le travail de sortie φ_{Cr} auquel on donne une valeur réaliste (de l'ordre de 5 eV). Le préfacteur $\alpha \equiv \frac{\sqrt{2m_e}}{\hbar}$ vaut environ $0.5 \text{ Å}^{-1} eV^{-1/2}$ dans un modèle de barrière carrée épaisse 1D, à faible tension tunnel. La densité d'états du chrome ρ_{Cr} est utilisée comme un facteur d'échelle arbitraire fixé une fois pour toutes, son influence est négligeable dans le comportement exponentiel du courant en fonction de la distance pointe-surface.

$$I(x, y, z, E) \propto \int_0^E \left[\rho(x, y, z, \varepsilon) + \rho_{Cr} e^{-\alpha z \sqrt{\varphi_{Cr}}} \right] d\varepsilon \quad (4.33)$$

On recommence le calcul sur le point suivant sur la ligne de balayage en cours en reprenant l'altitude trouvée au point précédent, qu'on ajuste à nouveau en calculant le courant après chaque variation $\pm dz$ de l'altitude. On obtient ainsi une surface d'isodensité assimilée à une image topographique. La valeur de la LDOS en chaque point de cette surface fournit une carte de LDOS assimilée à une image de conductance. La figure 4.9 est un exemple de simulation pour une molécule sans interaction avec le métal, à l'énergie de la LUMO+1 de la molécule isolée. L'altitude d'initialisation du courant est de $z=4$ Å, et définit par conséquent un courant de consigne plus fort que dans les simulations suivantes (9 Å) et entraîne une corrugation plus abrupte de la topographie. Le point le plus haut de la molécule est détecté à $z = 9.1$ Å, soit une hauteur de la molécule de 5 Å par rapport au substrat. La distance des noyaux couplés à la surface ($z = 0$) étant nulle dans ce calcul, il faut y ajouter quelques Å pour obtenir une valeur plus réaliste, qui est effectivement de l'ordre du nanomètre (fonction des valeurs de consigne expérimentales).

4.3.2 Exemples de résultats de simulations

Nous présentons ici les images simulées prenant en compte à la fois le profil topographique en courant constant et le couplage au substrat. La figure 4.10 montre les cartes de conductance et les topographies correspondant aux spectres obtenus pour l'adsorption sur un hexagone (a) puis sur un pentagone (b) présentés sur la figure 4.6, puis les images simulées correspondant aux premières résonances de part et d'autre du niveau de Fermi sont comparées aux images expérimentales, figures 4.12 et 4.13. L'échelle en énergie n'est pas la même et nécessiterait une "renormalisation" (facteur d'échelle et décalage)

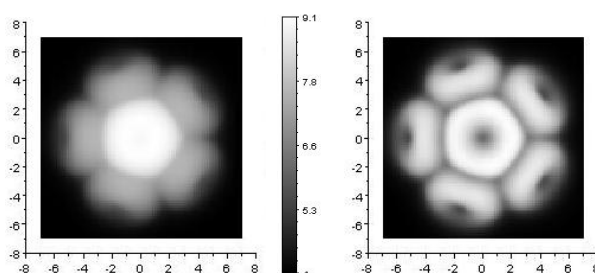


FIGURE 4.9 – Simulation de l'image topographique (échelles en \AA) et de l'image de conductance (à droite) de la $LUMO+1$ pour une molécule non couplée ($s=0$), posée sur un pentagone. On retrouve un figure similaire à celui obtenu dans l'OM 10, figure 4.3, bien que la conductance soit calculée le long du profil topographique et non sur une sphère. Ce point sera confirmé plus loin dans le cas de la molécule couplée au substrat (section 4.3.2.3).

pour être comparée aux données expérimentales. On se fie ici à la position des états par rapport au 'niveau de Fermi' du métal, qu'on suppose aligné avec l'origine des énergies du C_{60} .

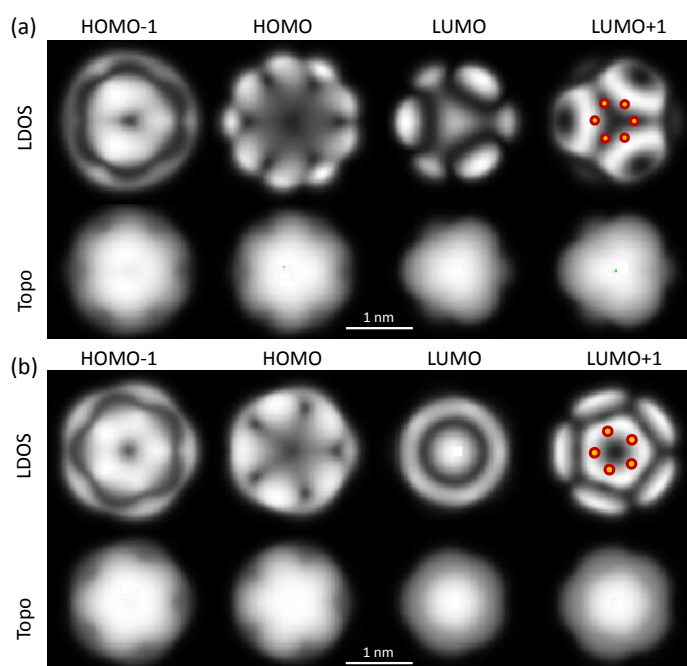


FIGURE 4.10 – (a) : images calculées aux résonances du spectre de la figure 4.6(a), sur un hexagone. (b) : images calculées aux résonances du spectre de la figure 4.6(b), sur un pentagone. Les positions des noyaux du polygone supérieur sont montrées dans le cas de la $LUMO+1$. L'orientation polaire de la molécule est conservée pour chaque série. La position des noyaux n'est pas à l'échelle.

On voit sur la figure 4.10 que les orbitales semblent correspondre pour les deux géométries d'adsorption, si l'on extrapole leur allure en se repérant

avec les pentagones apparents. Notons que dans le cas de l'adsorption sur un pentagone, sur toutes les orbitales à l'exception de la HOMO, le pentagone 'apparent' est tourné de $\pi/5$ par rapport au pentagone atomique. Cette correspondance suggère également que la différence de perturbation sur la LDOS dû au couplage par cinq ou six atomes est négligeable par rapport à son influence sur la densité spectrale et à l'effet de l'orientation azimutale sur l'apparence des figures de conductance. On peut remarquer que la LDOS des résonances apparaissant comme la HOMO-1 et la HOMO pour cette valeur de s ne présentent pas une stricte symétrie d'ordre 3 ou 5 comme c'est le cas pour les autres orbitales. Ce défaut de symétrie disparaît pour d'autres valeurs du couplage, avec la même apparence globale de la distribution de LDOS mais des résonances mieux séparées. Les LUMO et LUMO+1 de la figure 4.6 ne semblent cependant pas se mélanger en dépit d'une séparation similaire.

4.3.2.1 Comparaison avec les résultats expérimentaux

La figure 4.11 présente un spectre typique mesuré au-dessus du centre d'une molécule sur un pentagone (il s'agit du spectre *up* de la figure 5.12).

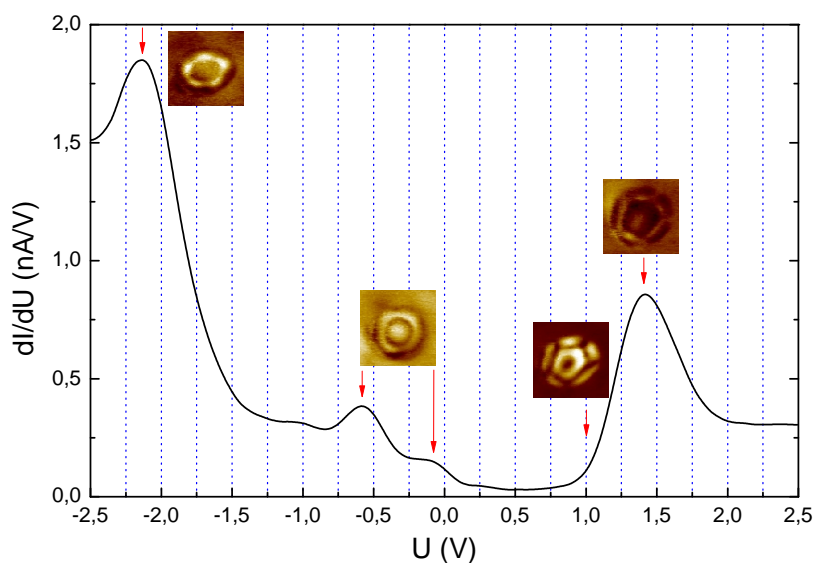


FIGURE 4.11 – Exemple de spectre mesuré au centre d'une molécule posée sur un pentagone. Les flèches indiquent les états moléculaires discutés par la suite. Les cartes de LDOS ont été mesurées en boucle fermée.

Ce spectre moyenné a été mesuré au-dessus du centre de 16 molécules, avec une boucle de rétroaction ouverte à 1 V. La pointe du STM se trouve donc au-dessus d'une zone où la densité d'états est plus faible (centre de l'état à 1 V) et se rapproche donc de la molécule. Lorsque la boucle est ouverte pour la mesure de spectre, l'état à 1.45 V, qui présente au contraire un 'excès' de

densité d'états en son centre, est sondé par la pointe à une distance qui intensifie par conséquent le signal à cette énergie. Cet effet purement topographique peut expliquer en partie pourquoi la LUMO identifiée en liaison forte comme en *ab initio* (section 4.3.2.2) au maximum d'une résonance apparaît ici sur le flanc de la LUMO spectrale. Il est également possible que les états ne soient pas bien séparés dans les spectres à cause de la largeur naturelle des résonances, et de la faible résolution en énergie de ces spectres extraits d'une CITS. Le très bon accord des résultats de simulations liaison forte (figure 4.13) et *ab initio* (figure 4.14) de la LUMO+1 écarte cependant l'hypothèse d'un mélange d'états à cette énergie. Cette question n'est donc pas résolue.

La figure 4.12 montre des images de conductance sur quatre molécules dont trois sont posées sur un pentagone. Les énergies correspondent à des résonances expérimentales, ou à des tensions choisies pour le caractère remarquable des cartes de conductance par comparaison aux simulations. La molécule qui n'est pas sur un pentagone présente une orientation atypique, hors des cinq adsorptions idéales. Cette situation relativement rare n'a pas été quantifiée. En revanche, les trois autres molécules semblent parfaitement posées sur un pentagone.

On peut toutefois remarquer que si les figures de conductance sont identiques, en dépit d'une orientation polaire différente pour chacune d'entre elles, des variations plus ou moins importantes apparaissent dans l'intensité du signal à certaines énergies (particulièrement visible à 1.45 V). Il s'agit probablement d'un effet lié à la présence d'impuretés dans le réseau atomique du substrat, dont on voit la distribution désordonnée entre les molécules. Il est remarquable que ces impuretés, dont les plus étudiées sont les surstructures c(2×2) de carbone et d'azote localement organisées sur des zones de petite taille [141, 193], influencent de façon négligeable les images de conductance des molécules sur de grands intervalles de tensions. Nous verrons dans le chapitre suivant que ces impuretés sont pourtant responsables d'une dispersion importante dans les mesures spectroscopiques.

Les images à -2.3 V, -2 V et -1.9 V montrent à nouveau des aspects très différents alors qu'il s'agit d'états très proches en énergie, sur la même résonance spectroscopique. La première correspond au maximum de la résonance sur la figure 4.11. *A contrario*, l'état apparaissant comme la HOMO s'étale de -0.6 V jusqu'au niveau de Fermi. Cet état est probablement peu mélangé aux états avoisinants, contrairement aux autres résonances.

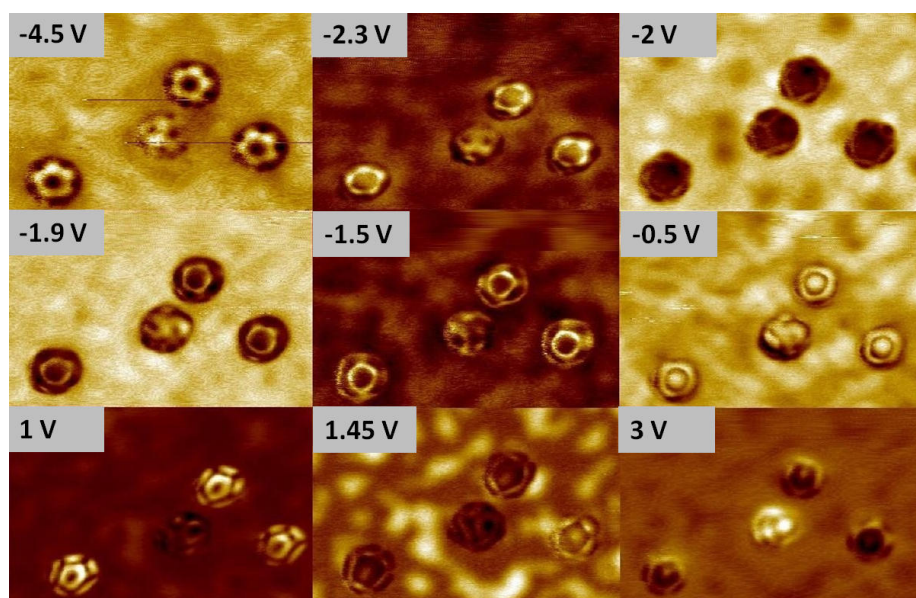


FIGURE 4.12 – Images de conductance différentielle en boucle fermée de molécules isolées de C_{60} sur une terrasse de $Cr(001)$, mesurées avec une pointe non magnétique ($12 \times 8 \text{ nm}^2$, $I=300 \text{ pA}$). Les énergies loin du niveau de Fermi ont été choisies après une CITS, les spectres étant trop bruités à ces 'hautes' tensions tunnel. Les molécules sont légèrement déformées à cause de la relaxation des cristaux piézoélectriques, chaque mesure durant au moins une heure pour obtenir ce niveau de résolution spatiale à cette 'grande' échelle, ainsi qu'un niveau de bruit suffisamment faible.

La figure 4.13 (colonnes de gauche) est une comparaison des simulations liaison forte et des images de conductance expérimentales, sur l'exemple d'une de ces molécules sur un pentagone, dont l'orientation polaire est identique pour chaque énergie⁹. La LUMO+1 calculée correspond parfaitement à l'état à +1 V, que nous appelons abusivement LUMO+1 expérimentale. La LUMO calculée apparaît comme étant la HOMO expérimentale (*i.e.* du point de vue de l'occupation). La HOMO calculée pourrait correspondre à l'état à -2.3 V qui apparaît comme la HOMO-1 expérimentale, sur les critères de l'apparence globale et de la position des maxima de la LDOS par rapport à la position des noyaux. Ces maxima sont à comparer à ceux de la HOMO-1 calculée, qui sont tournés de $\pi/5$ et invalident l'identification avec l'orbitale à -2.3 V. Pour l'adsorption hexagonale (colonnes de droite), l'accord est bon entre le calcul et l'expérience, mais la HOMO et la HOMO-1 n'ont pas pu être observées expérimentalement, les niveaux de conductance étant noyés dans ceux du chrome. La question de l'identification dans le cas de l'adsorption pentagonale sera rediscutée à la lumière de calculs *ab initio* dans le chapitre suivant (section 5.4).

9. C'est-à-dire que les images n'ont pas été tournées artificiellement d'une part, et que la molécule n'a pas tourné pendant les mesures d'autre part, ce qui a été observé dans de très rares cas. Cette observation d'une molécule pivotant sur place de façon reproductible au cours d'une mesure de spectre montre encore une fois la variété de sites d'adsorption 'exotiques' sur cette surface très contaminée.

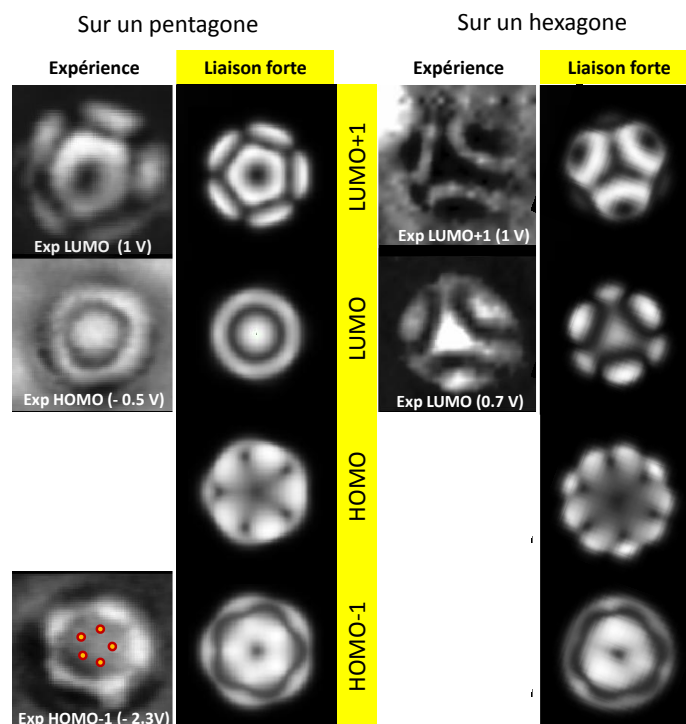


FIGURE 4.13 – Images de conductance différentielle $C_{60}/Cr(001)$ pour les adsorptions pentagonale (à gauche) et hexagonale (à droite) et comparaison avec les simulations liaison forte.

Dans le cas de l'adsorption pentagonale, la HOMO expérimentale subsiste sur un intervalle de tension de -0.5 V à 0 V, et la LUMO est observée à 1 V mais le maximum de la résonance est autour de 1.4 V, selon l'état électronique de la pointe. La position des noyaux, identique sur toutes les images des colonnes de gauche, est rappelée sur l'image expérimentale à -2.3 V, en se basant sur la position connue des noyaux dans le calcul et la correspondance quasi-parfaite des motifs de la LUMO+1 calculée et mesurée.

4.3.2.2 Simulations *ab initio*

Nous montrons ici les résultats de simulations *ab initio* d'images de conductance réalisées par Alexander Smogunov (CEA Saclay/SPCSI). Ces calculs seront introduits dans le chapitre 5 traitant de la spectroscopie résolue en spin. Signalons simplement ici que les cartes de LDOS *ab initio* sont calculées le long d'une surface d'isodensité qui joue le rôle d'image topographique. Ces surfaces seront montrées dans le chapitre 5. La figure 4.14 (ligne du haut) reporte les trois états déjà montrés pour l'adsorption pentagonale sur la figure 4.13, qui apparaissent expérimentalement, du point de vue de l'occupation, comme la HOMO-1 (-2.3 V), la HOMO (-0.5 V) et la LUMO (+1 V). Nous ver-

rons dans le chapitre 5 que les calculs *ab initio* ont permis de résoudre le problème de correspondance apparaissant en liaison forte, qui n'inclut pas les décalages induits par le transfert de charge et ne permet pas de remonter de façon rigoureuse à l'origine des états couplés par rapport aux orbitales de la molécule libre. Nous anticipons ici cette discussion pour permettre la comparaison entre les les simulations liaison forte et *ab initio*.

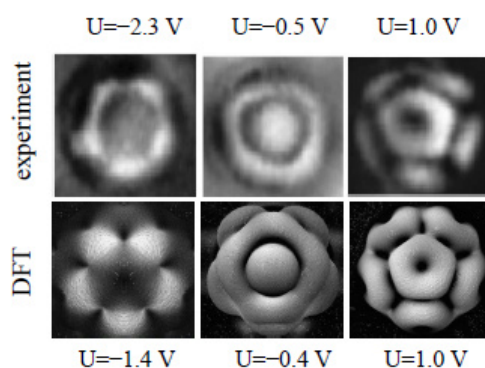


FIGURE 4.14 – Comparaison des images de conductance expérimentales et des simulations *ab initio* de cartes de densité d'états locale pour le canal de spin down (les résultats sont qualitativement comparables pour le canal up).

Les états simulés sur la figure 4.14 (ligne du bas) ont été identifiés, de gauche à droite, comme dérivant de la HOMO de la molécule libre, d'un sous-niveau de la LUMO (parmi les trois états dégénérés de la molécule libre), et de la LUMO+1 de la molécule libre. Les simulations de LDOS *ab initio* permettent donc de reproduire correctement les cartes de conductance, avec un accord remarquable sur la position en énergie pour les orbitales frontières expérimentales (-0.4 V et +1 V). L'origine de ces deux derniers états a donc été trouvée en liaison forte comme en *ab initio*.

Il subsiste un doute sur la position en énergie et l'identification de l'état observé en STS à -2.3 V : en *ab initio*, la HOMO (du point de vue de l'occupation) apparaît à -1.4 V et les cartes de LDOS expérimentale et simulée correspondent bien, mais la carte de conductance simulée à -2.3 V (HOMO-1 expérimentale) ne montre pas les cinq maxima de densité d'états aux positions de l'expérience, pour laquelle le pentagone qu'ils forment n'est pas tourné de $\pi/5$ par rapport aux positions des noyaux. La figure 4.15 montre les deux cartes de LDOS simulées en DFT à -1.4 V et à -2.3 V. L'attribution sur ce critère de rotation du pentagone apparent corrobore l'identification sur le critère d'occupation, mais la position en énergie est fortement décalée vers les plus hautes énergies par rapport à l'expérience, ce qui n'est pas le cas pour la HOMO et la LUMO expérimentales (dérivant de la LUMO et la LUMO+1 selon le calcul).

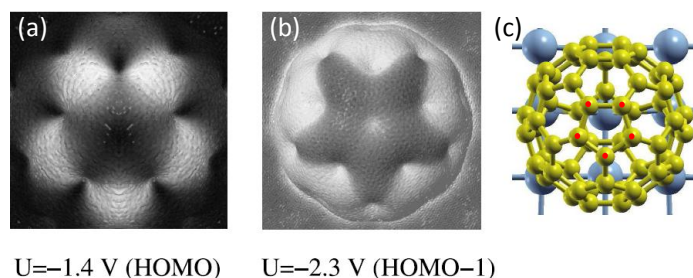


FIGURE 4.15 – (a) : carte de LDOS pour une molécule sur un pentagone à l'énergie de la HOMO théorique. (b) : à l'énergie de la HOMO-1 expérimentale. Les deux images (a) et (b) sont calculées avec la même orientation polaire, montrée en (c). Les maxima de densité d'état sont repérés par rapport aux positions des noyaux du pentagone supérieur (atomes marqués en rouge).

4.3.2.3 Simulations sur un profil hémisphérique

Dans leur article de 2003 [41] sur le système $C_{60}/Ag(100)$, Crommie *et al.* signalent l'impossibilité de reproduire correctement les images de conductance en se limitant à un parcours hémisphérique de la pointe, en dépit de la prise en compte du substrat dans le calcul *ab initio*. Le calcul de la LDOS utilisant notre modèle a donc été fait sur un profil hémisphérique pour vérifier l'influence de la topographie sur le motif de conductance, et en particulier la complémentarité des figures de conductances pour la LUMO et la LUMO+1, que nous montrons ici, à comparer aux images obtenues le long du profil topographique, figure 4.13. L'inversion de contraste est bien retrouvée, contrairement à ce qui est annoncé dans les références précitées.

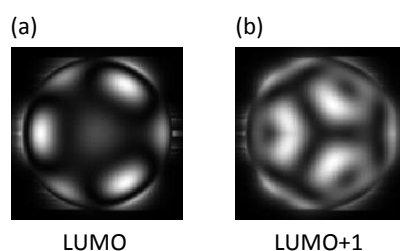


FIGURE 4.16 – Calcul sur un hémisphère cocentrique à la sphère portant les noyaux, de rayon $d = 14$ Å, sur un hexagone.

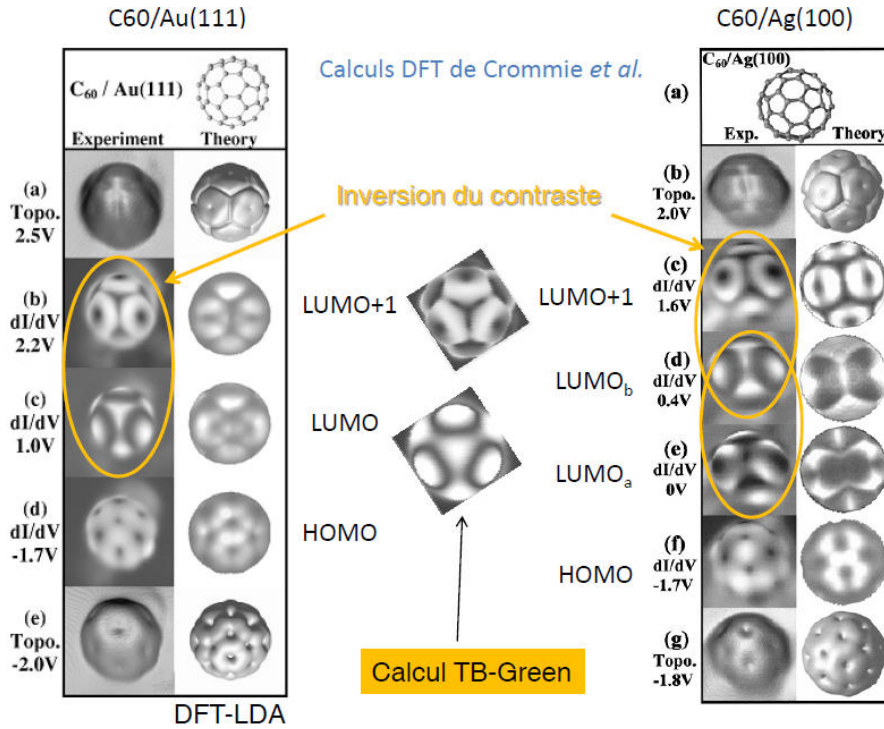


FIGURE 4.17 – Comparaison des calculs ab initio de Crommie et al. et des calculs liaison forte.

Nous avons de plus effectué des simulations de CITS en liaison forte le long de la topographie calculée pour la LUMO+1, dans différentes géométries d'adsorption. Ces calculs permettent également de reproduire l'inversion de contraste et montrent une influence négligeable de l'effet topographique sur les motifs de conductance.

4.4 Annexe

4.4.1 Equation de Dyson

Démonstration de l'équation de Dyson :

$$H \equiv H_0 + W, \quad G(E) = \frac{1}{E - H}, \quad g_0(E) = \frac{1}{E - H_0} \quad (4.34)$$

$$E - H_0 = E - H_0 - W + W \quad (4.35)$$

$$\Rightarrow 1 = \frac{1}{E - H_0} (E - H_0 - W) + \frac{1}{E - H_0} W \quad (4.36)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{E - H_0 - W} = \frac{1}{E - H_0} + \frac{1}{E - H_0} W \frac{1}{E - H_0 - W} \quad (4.37)$$

d'où

$$G(E) = g_0(E) + g_0(E) W G(E) \quad (4.38)$$

4.4.2 Trace de la matrice de Green : calcul de la densité spectrale

On considère un substrat (ou réservoir) décrit par un ensemble de niveaux d'énergie discrets $\{E_i\}$. On montre ici que la partie imaginaire de la trace de la matrice de Green associée au système est égale à la densité d'états totale $D(E)$. A l'énergie E , le nombre d'états $N(E)$ d'énergie inférieure ou égale à E s'écrit

$$N(E) = \sum_i \theta(E - E_i) \quad (4.39)$$

où $\theta(E - E_i) = 1$ si $E \geq E_i$, 0 sinon. La densité d'états totale $D(E)$ s'écrit donc

$$D(E) = \frac{dN(E)}{dE} = \sum_i \delta(E - E_i) \quad (4.40)$$

Remarque 1 : on définit ici la matrice de Green incluant le passage à la limite pour alléger les notations :

$$G(E) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{E + i\varepsilon - H} \quad (4.41)$$

• Cas d'un niveau unique E_a :

$$\text{Im } G(E) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{-\varepsilon}{(E - E_a)^2 + \varepsilon^2} \quad (4.42)$$

La dernière expression tend vers une Dirac centrée en E_a , au facteur π près :

$$\text{Im } G(E) = -\pi \delta(E - E_a) \quad (4.43)$$

• Cas d'un ensemble de niveaux discrets, H étant écrite dans la base propre :

$$\text{Tr} \{ \text{Im } G(E) \} = -\pi \sum_i \delta(E - E_i) \quad (4.44)$$

d'où

$$D(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Tr} \{ \text{Im } G(E) \} \quad (4.45)$$

Remarque 2 : La trace étant indépendante de la base, le résultat reste vrai quelle que soit la base choisie pour écrire le hamiltonien.

Remarque 3 : Dans le cas général, on a

$$\text{Tr} \{ G(E) \} = \text{Re} [\text{Tr} \{ G(E) \}] + i \text{Im} [\text{Tr} \{ G(E) \}] = \text{Re} [\text{Tr} \{ G(E) \}] - i\pi D(E) \quad (4.46)$$

d'après (4.45) et puisque $\text{Tr}(\text{Im}) = \text{Im}(\text{Tr})$. Les parties réelle et imaginaire de $G(E)$ sont liées par la relation de Kramers-Krönig. Dans le cas d'une densité d'états constante (cas de la surface d'un métal idéal), la partie réelle de $G(E)$ est nulle (transformée de Hilbert d'une constante), et donc

$$\text{Tr} \{ G(E) \} = -i\pi D(E) \quad (4.47)$$

qui donne la densité spectrale $D(E)$.

SPECTROSCOPIE TUNNEL POLARISÉE EN SPIN SUR DES MOLÉCULES UNIQUES : C₆₀/Cr(001)

5.1 Introduction

L'utilisation de matériaux organiques dans de futurs dispositifs d'électronique de spin est très prometteuse, en raison de leur faible coût par rapport aux matériaux utilisés dans l'électronique actuelle (CMOS pour les circuits logiques, métaux de transition pour le stockage de masse), de leur fonctionnalisation virtuellement infinie qui laisse espérer des applications encore à imaginer, une densité d'intégration bien supérieure, mais enfin et surtout un coût énergétique à l'utilisation très inférieur à l'électronique basée uniquement sur la charge électrique. Il faut pour cela mettre au point d'une part des matériaux organiques permettant un transport de courant de spin ou de courant polarisé en spin avec un temps de relaxation de la polarisation le plus long possible, et d'autre part adresser les questions soulevées par les interactions aux interfaces molécules/électrodes ferromagnétiques, encore largement incomprises.

Nous présentons dans ce chapitre les premiers résultats expérimentaux de spectroscopie tunnel polarisée en spin sur des molécules de C₆₀. Nous avons vu dans le chapitre 1 que les quelques travaux publiés à l'heure actuelle montrant des résultats de SPSTM sur des molécules uniques utilisaient tous des phthalocyanines, paramagnétiques (CoPc) ou diamagnétiques (H₂Pc). Ces mo-

lécules organiques planes et comportent des éléments de spin nucléaire non nul défavorables à une longue durée de relaxation de la polarisation de spin du courant durant le transport à travers la molécule via l'interaction hyperfine (NGUYEN *et al.* [194], 2010). Le C₆₀ est une molécule entièrement carbonée (l'isotope majoritaire du carbone est le ¹²C à 99%, de spin nucléaire nul) et tridimensionnelle, dont une fraction réduite des atomes est hybridée directement au substrat. On se trouve donc dans une situation de transport électronique d'un courant polarisé en spin à travers la molécule.

Pour interpréter les observations expérimentales, nous avons collaboré avec une équipe de théoriciens¹ qui a réalisé des calculs *ab initio* basés sur la DFT sur la surface de Cr(001) nue (section 5.2.2) et sur les molécules de C₆₀/Cr(001). Ces derniers résultats seront présentés dans la section 5.4.

5.2 Structure électronique et magnétique de la surface de Cr(001)

Le chrome est un métal de la série *3d*, de structure cubique centrée (bcc), qui a été d'abord considéré comme un simple antiferromagnétique² en dessous de sa température de Néel (311 K). De fait, il n'a pas de moment magnétique net mais son ordre magnétique est en réalité bien plus complexe et est devenu l'exemple canonique de métal présentant des ondes de densité de spin (et de charge)³. L'existence d'ondes de densité de spin dans le cas du Cr a été postulée en tant que telle en 1960 par OVERHAUSER [195] (après un premier indice expérimental, SHULL & WILKINSON [196], 1953) puis confirmée expérimentalement par plusieurs équipes (par diffraction de neutrons, voir par exemple OVERHAUSER [197], 1962, et FAWCETT [198], 1988 pour une revue plus complète.). Les investigations théoriques continuent encore aujourd'hui; en particulier, l'origine de l'état de surface Cr(001) – un pic étroit au niveau de Fermi (STROSCIO *et al.* [199]) – observé en STS est encore mal comprise⁴.

5.2.1 Spectroscopie tunnel polarisée en spin sur la surface Cr(001)

Le schéma 5.1(a) montre l'organisation cristalline bcc et l'ordre antiferromagnétique topologique des plans de surface (cf. chapitre 2). Selon cette modélisation, chaque couche atomique successive présente un ordre ferro-

1. Cyrille Barreteau, Alexander Smogunov, Parwana Habibi, *DSM/IRAMIS/SPCSI, CEA/Saclay*
2. après la première suggestion par Louis Néel, *C. R. Acad. Sci.* 203, 304 (Paris, 1936)
3. Le cas purement antiferromagnétique peut être vu comme un cas particulier d'une onde de densité de spin commensurable avec le réseau ionique.
4. Un effet Kondo orbitalaire a même été évoqué (voir par exemple KOLESNYCHENKO *et al.* [200], 2002, HÄNKE *et al.* [201], 2005). Nous mettons de côté cette question, encore ouverte à ce jour.

magnétique dans le plan (001) où les spins des atomes de Cr sont couplés parallèlement à ce plan, donnant naissance à une aimantation globale non compensée, alternant avec celle des plans adjacents. Après une préparation correcte, décrite dans le chapitre 2, la surface présente des terrasses de hauteur monoatomique de quelques dizaines de nm de largeur, donc accessibles au cours d'une même mesure STM et suffisamment grandes pour obtenir sur une même image un nombre statistiquement pertinent de molécules isolées les unes des autres. La figure 5.1(b) montre sur une même zone une succession de telles terrasses (image topographique en haut) et la différence d'amplitude du signal dI/dU révélée par la SPSTS (image de conductance résolue en spin en bas). Cette surface constitue donc un substrat idéal pour y déposer des molécules et étudier le transport de spin dans des conditions identiques le temps d'une même mesure (structure électronique de la pointe STM notamment) sur des domaines d'aimantation opposée et sans champ dipolaire important, du fait de la structure approximativement antiferromagnétique des derniers plans (voir la figure 5.3), qui viendrait perturber la mesure SPSTS.

La figure 5.2 montre l'allure typique de spectres tunnel résolus en spin sur les deux "types" de terrasses ("up" et "down"). Ces spectres sont tirés de la CITS (mode spectroscopique décrit au chapitre 2) de la figure 5.8 et résultent d'une moyenne de spectres mesurés au-dessus d'un grand nombre de points sur la surface, situés entre les molécules sur chaque domaine. Nous reproduisons ces spectres ici puisqu'ils correspondent à un même état électronique de la pointe que la mesure 5.8 sur les $C_{60}/Cr(001)$ que nous présenterons dans section 5.3.2, et restituent correctement l'allure typique des spectres résolus en spin sur le Cr(001). Par ailleurs, au-delà de son intérêt fondamental, cette résonance étroite, bien connue (mais mal comprise) en STS sur le Cr(001), permet de s'assurer que l'état électronique de la pointe est peu dépendant de l'énergie et ne vient pas se convoluer avec le signal recherché sur l'échantillon, à l'instar de l'état de surface de l'Au(111) caractéristique du gaz d'électrons 2D (marche à -0.5 V dans les spectres, cf. chapitre 3).

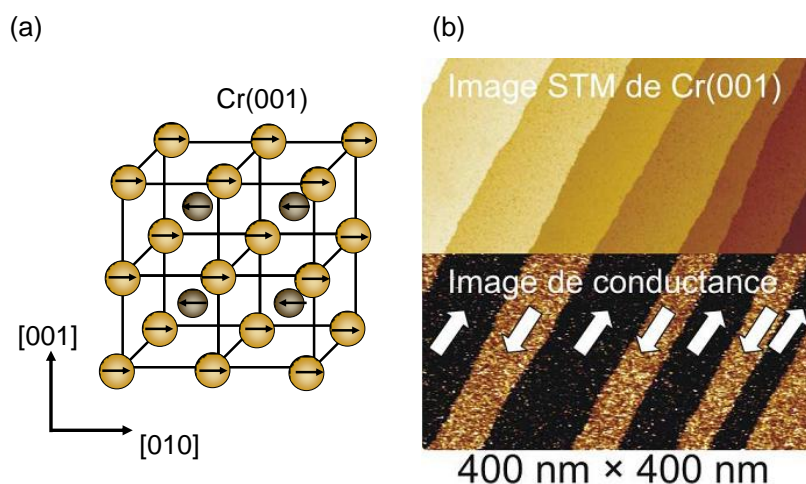


FIGURE 5.1 – (a) : structure cubique centrée du Cr, antiferromagnétique dans la direction $[001]$. Les directions $[100]$ et $[010]$ sont équivalentes avec cette convention de repère. (b) : contraste magnétique entre terrasses adjacentes ($U=100 \text{ mV}$, $I=500 \text{ pA}$). Les flèches symbolisent l'aimantation nette des plans, alternant entre terrasses, ici de sens arbitraire mais de module identique.

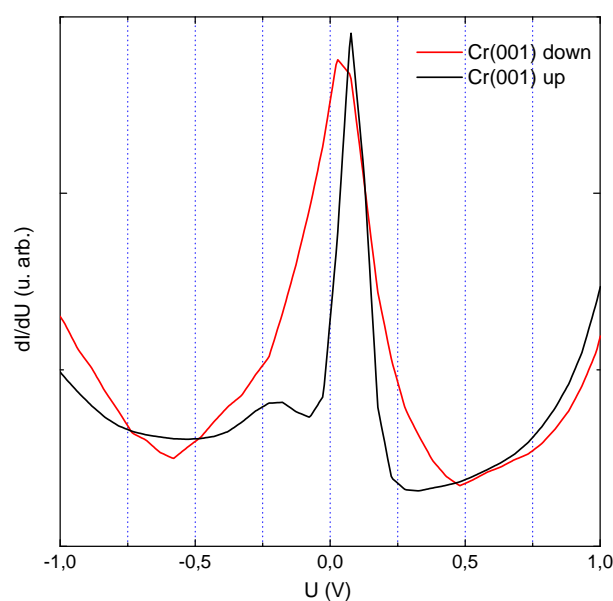


FIGURE 5.2 – Spectres tunnel résolus en spin sur les terrasses up et down, extraits de la CITS présentée sur l'image 5.8 (boucle ouverte à $U=1 \text{ V}$ et $I=300 \text{ pA}$).

La largeur de ces résonances reportées dans la littérature est typiquement de 60 meV (voir par exemple la figure 2.2, modulation à 6 mV), contre environ 120 meV (*up*) et 250 meV (*down*) sur la figure 5.2. Cette largeur dépend par ailleurs beaucoup de l'état électronique de la pointe.

5.2.2 Calculs *ab initio* de la densité d'états sur la surface Cr(001)

Ces calculs ont été effectués par P. Habibi dans le cadre de sa thèse encadrée par C. Barreteau. Le choix a été fait de retenir le cas purement antiferromagnétique pour modéliser l'état initial et simuler la DOS en surface. Deux raisons sont avancées pour justifier ce choix : dans le cas de la modélisation par une onde de densité de spin, celle-ci se propagerait perpendiculairement à la surface, avec un moment magnétique maximal en surface et de valeur très proche du cas purement antiferromagnétique (HÄNKE *et al.* [202], 2005) et il n'est par ailleurs pas attendu en surface d'effets importants induits par l'onde de densité de spin. Nous n'entrons pas dans le détail des choix qui ont été faits pour mener les calculs, mais signalons tout de même que dans le cas du chrome, le choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation est crucial : l'approximation de la densité locale (LDA) mène à une solution non magnétique, il faut donc se rabattre sur l'approximation du gradient généralisé (GGA), qui ne décrit toutefois pas parfaitement le magnétisme du chrome. En particulier, la GGA surestime le moment magnétique de surface. La valeur trouvée par BIHLMAYER *et al.* [203] est de $|\mu|_{GGA} = 2.6 \mu_B$ par atome de surface (001). STROSCIO *et al.* [199] trouvent une valeur de $|\mu|_{STM} = 1.75 \mu_B$ /atome en utilisant un ajustement pour reproduire les données expérimentales en STM ; il ne s'agit pas d'une mesure directe du moment magnétique par atome en STM. La figure 5.3 extraite de la thèse de Parwana Habibi montre l'effet de la brisure de symétrie cristalline par la surface sur l'aimantation des couches superficielles du Cr(001). Le moment magnétique par atome de la couche de surface est d'environ $3 \mu_B$ dans ce calcul.

5.2.2.1 Densité d'états projetée sur les orbitales atomiques

La figure 5.4 montre la densité d'états projetée (PDOS) sur les orbitales d_{z^2} et p_z d'un atome de la surface de Cr(001) dans le cas antiferromagnétique. Ces deux orbitales ont été retenues parmi les autres orbitales s , p et d , de symétries différentes, à cause de leur poids important près du niveau de Fermi dans les spectres PDOS (non montrés ici). La PDOS n'est par nature pas directement comparable aux mesures SPSTS, qui sont une mesure de densité d'états dans le vide à une distance typique de quelques Å, où l'on sonde des fonctions d'ondes évanescentes. La PDOS présente toutefois l'intérêt de donner une indication sur le poids et la nature des orbitales dans la contribution à l'état de surface. Nous verrons cependant que pour de très courtes distances pointe-surface dans les simulations de LDOS dans le vide, ce calcul peut être rapproché des données expérimentales. A ce stade, les simulations *ab initio* laissent penser que la résonance étroite mesurée au niveau de Fermi est principalement d'origine d_{z^2} .

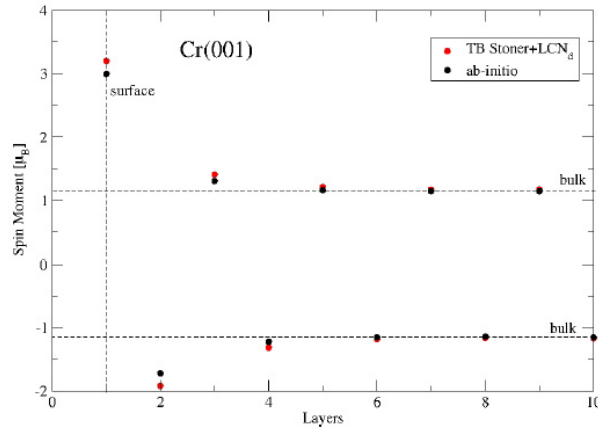


FIGURE 5.3 – Valeurs du moment magnétique en μ_B /atome de couche (001) en fonction de sa profondeur, calculées par liaison forte (TB) et DFT. Le moment de surface (couche 1) n'est naturellement pas compensé par la couche 2 et est environ trois fois plus grand que le moment par atome en volume, pratiquement atteint à la couche 3.

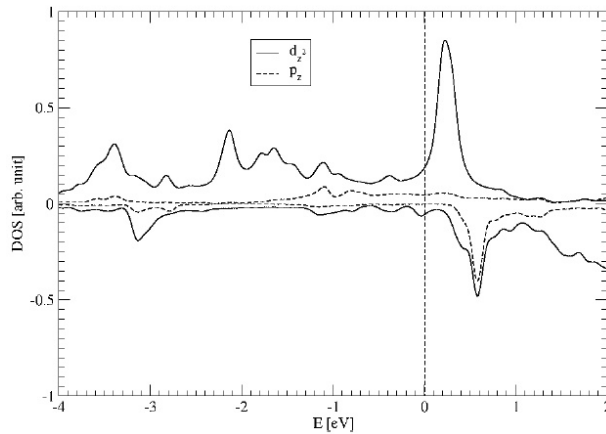


FIGURE 5.4 – PDOS sur les orbitales d_{z^2} et p_z d'un atome de la surface de Cr(001) dans le cas antiferromagnétique pour les deux canaux de spin (up, panneau du haut).

5.2.2.2 LDOS dans le vide : simulation de spectres tunnel

Des calculs de conductance différentielle dI/dU suivant une version simplifiée et discrétisée (indice j) du modèle de Tersoff et Hamann [204] donnent accès en DFT à une simulation de spectres tunnel dans le vide au-dessus d'un atome de Cr, assimilés à la LDOS :

$$\frac{dI}{dU} \propto \sum_{\sigma} n_t^{\sigma} n_s^{\sigma}(\mathbf{r}, E_F + eU) \quad (5.1)$$

où n_t^σ est la DOS de la pointe (t), dépendant du spin σ mais pas de l'énergie, et

$$n_s^\sigma(\mathbf{r}, E_F + eU) = \sum_j |\psi_{s,j}^\sigma(\mathbf{r})|^2 \delta(\varepsilon_j - E_F - eU) \quad (5.2)$$

est la LDOS dans le vide de l'échantillon (s), dépendant du spin, à la position \mathbf{r} de la pointe et à l'énergie eU des électrons tunnel.

On tient ainsi compte des effets induits par la distance pointe-surface. Ces calculs ont été menés pour des distances internucléaires z variant de 1 Å à 6.3 Å. Pour des z inférieurs à environ 3.5 Å, la LDOS est qualitativement similaire à la PDOS. La figure 5.5 montre deux cas, le premier pour une distance $z=2.5$ Å qui se compare bien à la figure 5.4 où les contributions des deux orbitales considérées s'additionnent. Dans le second cas, où $z=6.3$ Å, plus réaliste pour des distances pointe-surface (ici la distance z est celle entre le noyau de l'atome à l'apex de la pointe du STM et le noyau de l'atome de Cr, le premier cas correspond donc pratiquement à une mesure au contact), l'évanescence dans le vide d'une orbitale p_z étant moins rapide que celle de la d_{z^2} , la contribution de cette dernière à 0.2 eV dans la LDOS *up* disparaît au profit de la composante p_z .

Le spectre théorique ne reproduit donc pas les résonances d'égale amplitude observées expérimentalement pour les deux canaux de spin. Il est possible que la surestimation par la fonctionnelle GGA du moment de surface explique ce désaccord. Par ailleurs, la largeur de la résonance p_z subsistant dans la LDOS *down* théorique est environ quatre fois supérieure à l'expérience (200 meV contre 60 meV), et la position en énergie est très différente, à 0.5 eV au-dessus des résonances mesurées. Ce dernier point est assez fréquent en DFT, mais un tel décalage reste problématique.

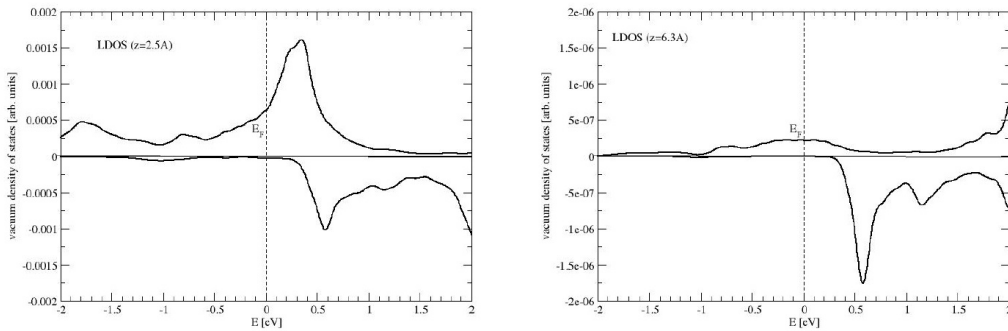


FIGURE 5.5 – LDOS calculée dans le vide au-dessus du chrome, pour le canal *up* (panneau du haut) et *down* pour des distances internucléaires pointe-surface de $z=2.5$ Å (à gauche) et $z=6.3$ Å (à droite).

5.3 Spectroscopie tunnel polarisée en spin sur des molécules uniques de C₆₀/Cr(001)

5.3.1 Présentation du système

La figure 5.6 montre la densité typique de molécules sur une image topographique à grande échelle, après le dépôt de C₆₀ par évaporation sous ultravide depuis un creuset situé dans la chambre du STM. Le creuset est chauffé résistivement à environ 350°C puis un cache est ouvert pendant 1 s, permettant aux molécules de s'échapper de l'évaporateur en direction de l'échantillon froid. A cette concentration, la plupart d'entre elles sont suffisamment éloignées les unes des autres pour être étudiées comme des molécules "uniques" (notons ici que sur nombre de substrats où des monocouches ont été étudiées en STM et par le calcul, l'interaction molécule-molécule au contact reste négligeable devant l'interaction avec le substrat (voir par exemple GROBIS *et al.* [21]), ce qui rend *a priori* plausible notre hypothèse de molécules "uniques"⁵). Après ce dépôt à froid, la diffusion des molécules est gelée, leur rotation sur place également, ce qui est un premier indice d'un couplage assez fort au substrat. Elles se trouvent donc dans de nombreuses orientations polaires et azimutales différentes. A ce stade, il n'a pas été possible de toutes les recenser rigoureusement, certaines orientations rares ne semblant correspondre à aucune des cinq orientations azimutales théoriques (pentagone, hexagone, liaison 5-6, 6-6, sommet), ceci étant probablement dû au grand nombre d'impuretés résiduelles sur le Cr(001) [voir le chapitre 2]. Cependant, un "recuit" à température ambiante permet à une majorité de molécules de se placer sur un pentagone, sans pour autant diffuser sur la surface, ce qui est une deuxième indication de couplage fort au Cr(001). Nous verrons dans la section consacrée aux calculs DFT sur les molécules que la théorie vient corroborer cette observation, notamment via la valeur substantielle du transfert de charge, corrélée à la force du couplage.

5. Ce n'est pas le cas lorsque l'interaction est particulièrement faible, comme sur Au(111). FERNÁNDEZ TORRENTE *et al.* [205] trouvent par exemple une réduction de 0.4 eV du gap HOMO-LUMO d'une molécule au sein d'une monocouche sur Au(111) par rapport à une molécule unique, qu'ils attribuent à un écrantage supplémentaire dû aux six molécules voisines.

5.3. Spectroscopie tunnel polarisée en spin sur des molécules uniques de $C_{60}/Cr(001)$

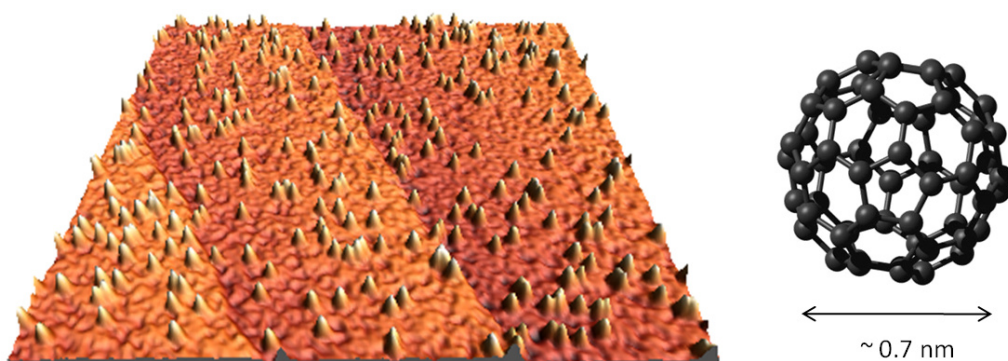


FIGURE 5.6 – Image topographique ($100 \times 100 \text{ nm}^2$, $U = -300 \text{ mV}$, $I = 300 \text{ pA}$) de C_{60} déposés *in situ* sur le $Cr(001)$ à 5 K , et représentation de la molécule isolée.

Le schéma 5.7 est une représentation du système balayé par la pointe magnétique SPSTM. L'aimantation de l'apex de la pointe du STM est idéalisée : en l'absence de champ magnétique appliqué, il est peu probable qu'elle se trouve comme ici dans le plan des terrasses et colinéaire aux aimantations de la surface. De fait, l'expérience montre que les amplitudes du signal dI/dU résolu en spin sont différentes selon l'état magnétique de la pointe Fe/W, qui est instable sur des durées variables allant de quelques secondes à quelques heures. Ce problème de stabilité n'est pas spécifique au STM résolu en spin mais prend une acuité particulière en SPSTS, pour laquelle une sensibilité magnétique maximale est recherchée et comme pour toute spectroscopie tunnel, une structure électronique stable pour pouvoir comparer les données entre elles. En pratique, on commence par chercher à obtenir un contraste magnétique sur le chrome, *i.e.* une différence notable d'intensité du signal dI/dU entre terrasses adjacentes ; il est rare qu'une pointe Fe/W donne immédiatement la résolution magnétique. Il faut procéder à un travail sur l'apex de la pointe, par exemple par l'application d'impulsions de tension. A cette difficulté s'ajoutent les difficultés classiques du STM : il s'agit ici d'obtenir simultanément une structure électronique de la pointe montrant les résonances caractéristiques de la surface de $Cr(001)$, le contraste magnétique, une pointe à apex unique pour éviter les artefacts dus à une "pointe multiple", et qui soit suffisamment fin pour obtenir une résolution spatiale suffisante pour imager des orbitales moléculaires, chacune de ces conditions pouvant disparaître à tout moment au cours d'un simple balayage à tension et courant constants, ou d'une mesure spectroscopique, qui demande l'application d'une rampe de tension propre à déstabiliser la réunion fragile de ces conditions qui reposent sur la configuration de seulement quelques dizaines d'atomes à l'apex de la pointe.

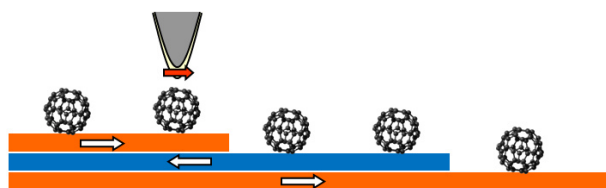


FIGURE 5.7 – Représentation des terrasses adjacentes (001) de hauteur monoatomique. Les flèches symbolisent la direction alternée de l'aimantation entre les terrasses.

5.3.2 Résultats expérimentaux

5.3.2.1 Contraste magnétique sur une orbitale moléculaire

La figure 5.8 est une image extraite d'une CITS (d'où la faible résolution spatiale), montrant le signal dI/dU à $U = -25$ mV. Il s'agit donc de l'état moléculaire qui s'étale de -0.6 V à 0 V. Nous avons vu au chapitre 4 qu'il s'agit de la HOMO expérimentale, qui dérive d'un des trois sous-niveaux dégénérés de la LUMO de la molécule isolée comme le montrent les calculs *ab initio* présentés plus loin dans la section 5.4.

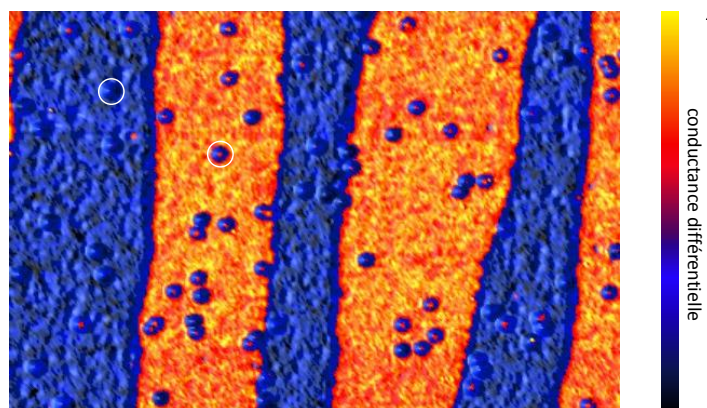


FIGURE 5.8 – Image 100×65 nm² dI/dU résolue en spin du système, à $U = -25$ mV (CITS, topographie à 1 V et 300 pA). La distribution spatiale des molécules sur la surface est comparable sur les deux types de terrasses.

On voit que le centre de la majorité des molécules sur une terrasse claire (jaune-orange, signal dI/dU élevé) présente une LDOS plus élevée (de l'ordre du nA/V), corrélée à celle du substrat, alors que la majorité des molécules sur une terrasse foncée (bleue, signal dI/dU plus faible) présente une LDOS plus faible, également corrélée à celle du substrat à cette tension. Deux molécules ont été entourées pour la visibilité⁶. Toutes les mesures spectroscopiques et les magnétorésistances correspondantes présentées par la suite sont

6. Nous insistons sur le fait que la densité de molécules sur les deux types de terrasses est la même (comparable à celle de la figure 5.6) : la plupart des molécules sur les terrasses foncées ne sont pas visibles à cette tension à cause de leur niveau de conductance proche de celui du chrome sur ces terrasses.

donc faites avec la pointe du STM positionnée au-dessus du centre des molécules.

5.3.2.2 Dispersion des mesures de conductance

On voit que certaines molécules ont en leur centre une conductance plus élevée (centre rouge) que la plupart des autres molécules sur une terrasse foncée, et inversement, certaines molécules sur une terrasse claire n'ont pas le niveau de conductance attendu. Cela traduit une importante dispersion dans les valeurs de conductance, que nous avons cherché à quantifier.

Les histogrammes 5.9 ont été réalisés sur des images de conductance (boucle fermée à -0.5 V) à grande échelle, afin de se trouver dans les mêmes conditions de mesure (structure électronique de la pointe en particulier). Ces distributions illustrent l'importante dispersion des mesures sur des molécules dans une configuration d'adsorption identique, à l'orientation polaire près. Cette dispersion est probablement due aux impuretés qui subsistent sur la surface de chrome, et aux différentes orientations polaires des molécules. En dépit de cette forte dispersion, on voit qu'il est possible de bien séparer les valeurs moyennes. Les histogrammes ont été ajustés par une distribution gaussienne, dont le maximum permet de calculer une magnétorésistance tunnel de -30% avec la définition 5.3. Ces mesures ayant été faites en boucle fermée, *i.e.* à une tension identique à la tension d'imagerie, la TMR est donc probablement sous-estimée.

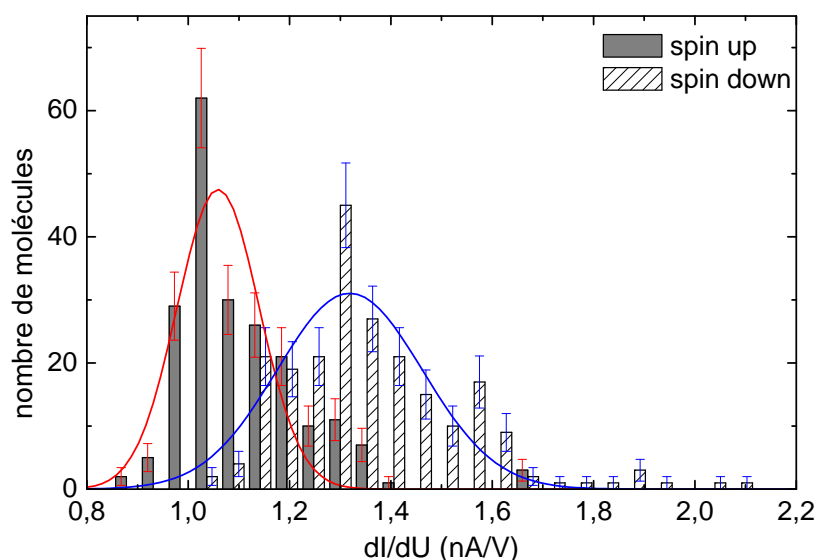


FIGURE 5.9 – Distribution statistique du signal dI/dU à $U=-0.5\text{ V}$ sur 427 molécules sur un pentagone, dont environ la moitié est adsorbée sur chaque type de terrasse.

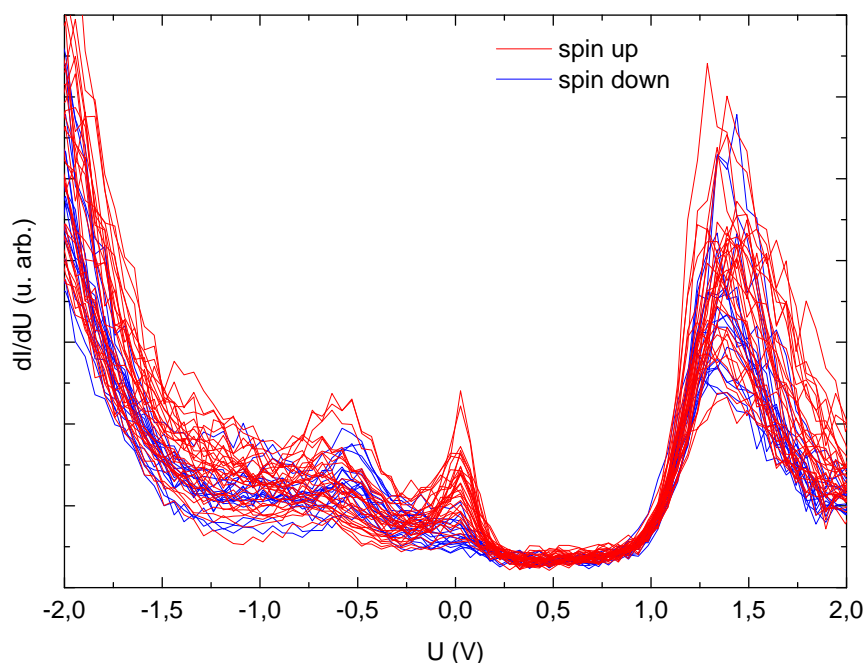


FIGURE 5.10 – Spectres tunnel non moyennés, au-dessus du centre de 50 C₆₀ adsorbés sur un pentagone (30 sur des terrasses *up* et 20 sur des terrasses *down*), extraits de la même CITS que la figure 5.8. Une moyenne de ces spectres a été faite sur la figure 5.11.

5.3.2.3 Spectres résolus en spin et magnétorésistance tunnel

La figure 5.11(a) montre les moyennes calculées d’après les spectres de la figure 5.10, ainsi que les spectres moyennés sur le chrome, entre les molécules, sur les terrasses *up* et *down*. La magnétorésistance tunnel est calculée dans ce qui suit selon la définition suivante :

$$\frac{\frac{dI}{dU} \uparrow - \frac{dI}{dU} \downarrow}{\frac{dI}{dU} \downarrow} \quad (5.3)$$

Les flèches *up* et *down* font référence au choix (arbitraire) qui a été fait pour désigner l’aimantation des terrasses de façon consistante dans tout le chapitre. En l’absence de champ magnétique extérieur, les mesures ont été effectuées sans connaissance de l’orientation de l’aimantation d’une terrasse donnée. Il n’est pas non plus possible de connaître l’orientation de l’aimantation de la pointe ou de lui en imposer une ; par conséquent, la notion de configuration parallèle ou antiparallèle n’est pas pertinente ici. Nous avons retenu cette définition car elle maximise la TMR au niveau de Fermi, mais une autre définition pourrait être adoptée, comme nous l’avons signalé au chapitre 1.

La figure 5.11(b) montre la TMR calculée pour les molécules et pour le Cr(001). On voit que la TMR atteint au plus 25 %, en dépit du fait qu’il s’agit là

d'une CITS le long d'une topographie à 1 V, loin des tensions où le contraste magnétique est important. Il faut aussi souligner que la TMR observée ici reste importante à des tensions bien supérieures à celles de nombre de mesures de TMR significative sur des jonctions tunnel. Rappelons par exemple que sur les jonctions $Co/Alq_3/LSMO$ obtenues par nanoindentation [49], la TMR n'est plus mesurable à 200 mV à 2 K, et les jonctions $Fe/Ge/Co$ de Jullière montraient une TMR nulle dès quelques mV à 5 K [8]. Des TMR significatives ont toutefois été rapportées à des tensions excédant quelques centaines de mV : c'était le cas de l'exemple de la jonction $Py/C_{60}/AlO_x/Co$ montrée au chapitre 1, figure 1.10 ; on peut également citer l'exemple de jonctions $Fe/MgO/Fe$ étudiées par TIUSAN *et al.* [206] en 2004, sur lesquelles la TMR reste de l'ordre de 20 % sur jusqu'à 500 mV.

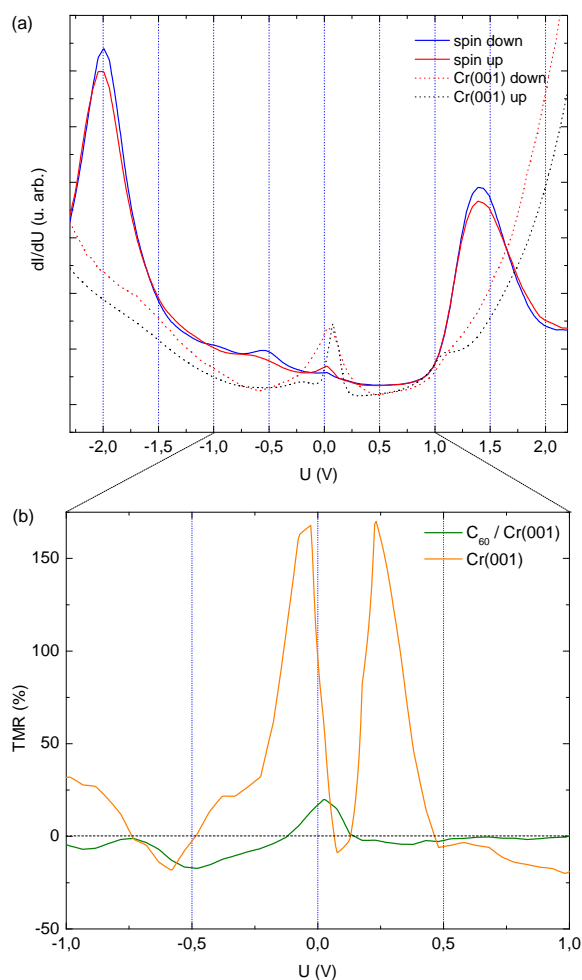


FIGURE 5.11 – (a) : spectres de la figure 5.10 moyennés (traits pleins) et spectres moyennés sur les terrasses de Cr (pointillés), mesurés entre les molécules. L'état électronique de la pointe magnétique est donc le même pour ces quatre spectres. (b) : courbes de magnétorésistance tunnel correspondantes, calculées d'après les spectres sur les C_{60} et sur le $Cr(001)$.

La figure 5.12 montre sur une autre série de mesure CITS les mêmes résonances, visibles en SPSTS sur des molécules adsorbées sur un pentagone sur des terrasses *up* et *down*. Les amplitudes des résonances sont un peu supérieures mais montrent la reproductibilité des mesures. Nous utilisons cette série pour introduire plus en détail le problème de l'identification des états moléculaires. En première analyse, en raisonnant strictement sur l'occupation des états, la résonance juste sous le niveau de Fermi apparaît sur les deux spectres comme l'orbitale occupée la plus haute (HOMO), puis celles autour de -0.5 V et -2 V comme la HOMO-1 et la HOMO-2 respectivement. La résonance autour de +1.4 V apparaît comme l'orbitale inoccupée la plus basse en énergie (LUMO). Rappelons que les CITS, résolues en spin ou non, montrent que les états à -0.5 V et 0 V ont la même apparence dans les images de conductance entre ces deux tensions et ceci sur les deux types de terrasses, ce qui laisse penser qu'il s'agit du même état de la molécule. Dans le chapitre 4, nous avons vu que des simulations liaison forte d'images de conductance suggéraient que ces états ressemblaient à la LUMO de la molécule couplée, et supposaient donc un transfert de charge important que le calcul liaison forte ne prend pas en compte.

Cette origine est confirmée et précisée par les calculs *ab initio* présentés plus loin : nous verrons dans la section 5.4 que des calculs DFT montrent que ces états dérivent d'une même orbitale de la molécule libre, qui ne correspond pas à ce que laisse penser l'expérience. Ces simulations suggèrent qu'ils résultent d'une levée de dégénérescence de la LUMO de la molécule libre et se trouvent occupés à cause d'un transfert de charge significatif du substrat vers la molécule. Les calculs DFT résolus en spin montrent qu'ils sont hybridés de façon dépendant du spin au substrat en fonction de l'orientation de son aimantation, ce qui a pour effet de décaler et d'élargir de façon différente la résonance correspondante.

La figure 5.13 montre la dépendance spatiale de la polarisation de spin de la LDOS, à deux tensions autour des résonances à -0.5 V et 0 V. La distribution spatiale de l'orbitale moléculaire correspondante a été montrée au chapitre 4 (état dérivant de la LUMO de la molécule libre) : elle présente un maximum de densité d'état suivant un "ventre" hémisphérique étendu sur toute l'aire du pentagone supérieur, entouré d'une déplétion de la LDOS puis d'une couronne où l'on retrouve la symétrie pentagonale (voir la figure 4.13. Remarquons que cette symétrie est retrouvée dans la simulation liaison forte, ce qui n'est pas le cas dans le calcul DFT, figure 4.14, LDOS à -0.4 V). La faible résolution spatiale est due au mode CITS mais n'empêche cependant pas de voir que le contraste magnétique est le plus important au niveau du ventre de la LDOS. Le maximum de conductance différentielle de 0.86 nA/V est à comparer aux valeurs de la figure 5.12, illustrant encore une fois la forte dispersion des amplitudes du signal dI/dU.

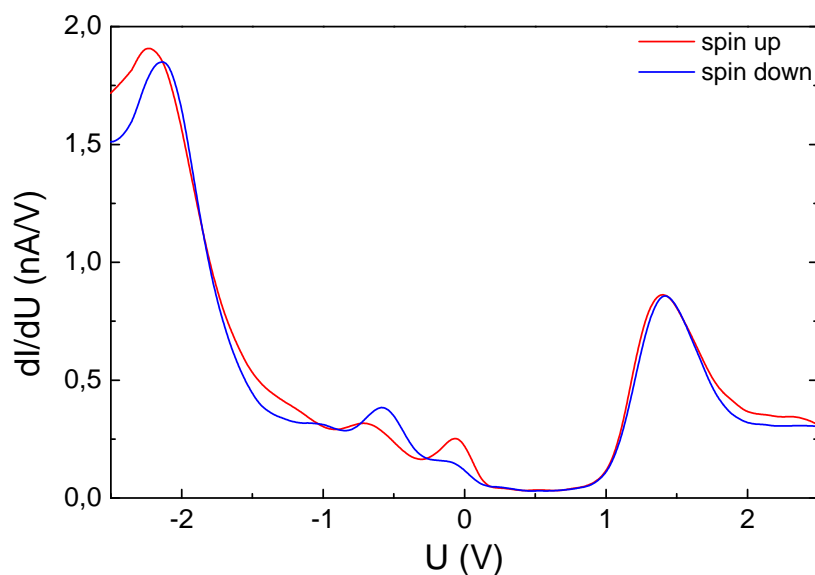


FIGURE 5.12 – Spectres tunnel mesurés en boucle ouverte à 1 V (CITS) au-dessus du centre de molécules adsorbées sur un pentagone sur deux terrasses adjacentes 'up' et 'down'. Chaque spectre est une moyenne de spectres mesurés dans des conditions identiques sur 16 molécules.

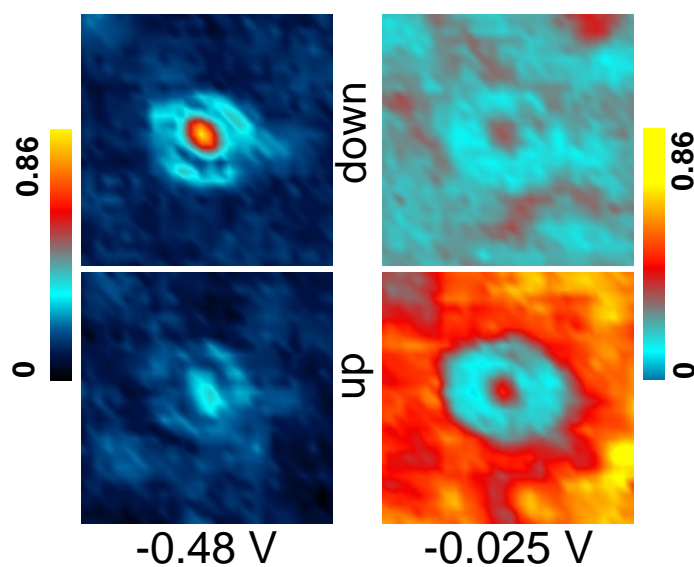


FIGURE 5.13 – Exemple de deux molécules, chacune sur une terrasse 'up' et 'down', à deux tensions différentes (extraites de la CITS d'où sont tirés les spectres de la figure 5.12 et la figure 5.8). Les échelles sont en nA/V.

Afin de quantifier la magnétorésistance correspondant au contraste magnétique visible sur les spectres 5.12 entre -1 et 0.2 V, nous avons calculé comme pour l'exemple précédent (figure 5.11) la courbe de TMR entre -1 V et +1 V : la figure 5.14 montre que la TMR peut atteindre 100 %, et change de signe comme le suggéraient les spectres.

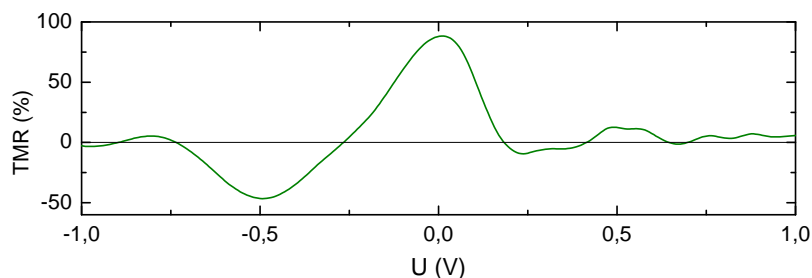


FIGURE 5.14 – Courbe de magnétorésistance tunnel calculée entre -1 V et +1 V d'après les spectres de la figure 5.12.

Notons que sur les deux séries de mesures présentées (figure 5.11 et 5.12), les différences de signal dI/dU sur les résonances à -2 V et +1.4 V ne sont pas attribuées à une hybridation dépendant du spin. D'une part, la comparaison des deux séries montre que ces différences d'amplitude ou de décalage ne sont pas reproductibles. D'autre part, des électrons tunnel de haute énergie sont susceptibles d'exciter des modes de vibration de la molécule, qui rendraient *a priori* la relaxation de la polarisation de spin trop rapide par rapport à la durée du transport à travers la molécule.

5.4 Calculs *ab initio* sur une molécule unique de $C_{60}/Cr(001)$

Ces calculs DFT ont été menés par A. Smogunov. Ils fournissent une interprétation remarquable des observations qui viennent d'être présentées. Il a été trouvé que la molécule se lie fortement à la surface de Cr(001), et que les orbitales moléculaires en sont fortement affectées. Cette perturbation peut être considérée en deux temps, qui correspondent à deux étapes du calcul. Cette séparation est artificielle mais instructive. En premier lieu, le système entier est relaxé : la molécule se déforme sensiblement et cette distorsion provoque à elle-seule des levées de dégénérescence et un décalage/élargissement des niveaux initialement discrets (section 5.4.1). Dans un second temps, le couplage des orbitales *up* et *down* de la molécule relaxée au substrat fait apparaître les effets liés à la polarisation de spin sur les densités d'états projetées sur les orbitales (section 5.4.2.1), sur la distribution de moment magnétique de spin (section 5.4.2.3) et sur la LDOS (section 5.4.3). La distribution de charge est discutée dans la section 5.4.2.2.

5.4.1 Calculs préliminaires : relaxation du système

La figure 5.15(a) montre les surfaces d'isodensité pour les HOMO, LUMO et LUMO+1 de la molécule isolée calculées par DFT et la figure 5.15(b) les niveaux discrets correspondants et leur degré de dégénérescence. Tous les sous-niveaux peuvent être classés par leurs invariances vis-à-vis de l'axe C₅ passant par le centre de deux pentagones opposés, symétries indexées par un indice m . En particulier, la LUMO, trois fois dégénérée (chaque sous-niveau reste dégénéré de spin), se décompose en deux groupes par rapport à cette symétrie : un groupe de symétries $m = \pm 1$ comportant deux sous-niveaux et de distributions spatiales comparables, et une orbitale de symétrie $m = 0$ présentant une distribution de densité électronique concentrée à l'intérieur du pentagone supérieur. Cette caractéristique et sa position en énergie la distinguent des autres candidates pour correspondre à l'état moléculaire observé expérimentalement en SPSTS entre -0.6 V et 0 V dont l'hybridation est dépendante du spin, comme nous l'avons vu dans la partie expérimentale. Les calculs résolus en spin confirmeront cette hypothèse.

Comme nous l'avons rapidement évoqué dans la section 5.2.2, la structure électronique résolue en spin du Cr(001) pose des problèmes difficiles aux théoriciens. La solution antiferromagnétique a été gardée pour initier ce calcul, ainsi qu'une fonctionnelle GGA⁷. A cela s'ajoute la taille importante du fullerène : pour réduire le temps de calcul, la méthode a consisté à calculer dans un premier temps l'état fondamental et la structure atomique correspondante du système molécule+substrat avec un maillage réduit dans l'espace réciproque⁸ et un nombre réduit de couches atomiques de chrome : la surface de Cr(001) est simulée par cinq plans (001) et la molécule est placée sur un pentagone, l'expérience montrant que cette orientation azimutale est la plus stable. La périodicité 4×4 de la cellule C₆₀/Cr dans le plan (001) est ensuite utilisée. Le calcul a été lancé pour différents sites d'adsorption (*on top* : le centre du pentagone au-dessus d'un atome de la couche de surface ; *hollow i.e.* avec le centre d'un pentagone au-dessus du centre d'un carré de Cr premiers voisins. Tous les atomes du C₆₀ sont autorisés à relaxer, en plus des deux premières couches de Cr(001). La configuration la plus stable ressortant de ces calculs est la géométrie *on top*. La différence d'énergie est de 0.9 eV par rapport à un site *hollow*. Un site intermédiaire a également été testé, à mi-chemin entre les deux précédents, et se trouve à 0.45 eV au-dessus du site *on top*.

7. Nous avons vu que le moment magnétique des atomes de surface était surestimé avec la GGA et qu'il fallait le réduire artificiellement pour reproduire des spectres expérimentaux. La simulation effectuée ici montre que l'interaction avec la molécule abaisse considérablement le moment magnétique et évite le recours à cet artifice (voir la section 5.4.2.3).

8. Intégration dans la première zone de Brillouin sur un réseau (4×4×1) de points \mathbf{k} et un paramètre de "lissage" (*smearing*) de 10 mRy. Les seuils en énergie (*cut-offs*) ont été fixés à 30 Ry pour les ondes planes et à 300 Ry pour la densité de charge. Les calculs de structure électronique ultérieurs sont faits en reprenant la structure relaxée ainsi calculée, avec 11 plans atomiques et un maillage (8×8×1) de points \mathbf{k} .

Après relaxation, la molécule est déformée près du contact, les atomes de carbone près du pentagone lié se rapprochant du substrat, augmentant ainsi le recouvrement avec les atomes de Cr, comme le montre la figure 5.15(e). Notons que sur cette figure, les liaisons C-Cr sont laissées apparentes lorsqu'elle sont considérées comme suffisamment fortes, selon un seuil arbitraire mais assez naturellement suggéré par le résultat. Les atomes de Cr ne se déplacent pas lors de la relaxation, hormis l'atome sous le pentagone, qui est très légèrement poussé en direction du volume.

La distorsion engendre à elle-seule des levées de dégénérescence pour chacun des trois niveaux discrets, accompagnées d'un élargissement et de décalages en énergie⁹, comme le montre la figure 5.15(c), qui représente la densité d'états totale calculée pour la molécule déformée mais sans interaction avec le substrat. Notons qu'à ce stade, la LUMO $m = 0$ est centrée autour de 0.1 eV, avant que le couplage à la surface ne soit pris en compte.

Notons que nous n'avons pas pu suggérer une orientation polaire pour initier le calcul car nous n'avons pas obtenu la résolution atomique sur le chrome et sur la molécule simultanément. L'expérience laisse penser toutefois qu'il n'existe pas d'orientation nettement préférentielle (voir la figure 4.12, chapitre 4), ce qui est à rapprocher de la discordance des symétries, d'ordre 5 pour le pentagone lié, qui ne suggère pas d'orientation évidente sur le réseau carré du plan de Cr(001). Le calcul a été initié avec trois orientations polaires différentes dont l'énergie n'était *a priori* pas un minimum, et la relaxation a été lancée, chaque calcul durant plusieurs jours. La molécule tourne lentement et se fige sur un minimum, sans certitude sur son caractère local ou non. Il existe nécessairement un minimum absolu¹⁰ mais la différence est sans doute très faible, puisque nous avons vu que son orientation azimutale peut changer après le recuit à température ambiante tout en présentant des orientations polaires différentes. L'orientation polaire résultant de ces calculs est montrée sur la figure 5.15(d).

9. L'état à +1.5 V provient d'un niveau plus élevé en énergie et présente une isosurface comparable à la LUMO $m = 0$.

10. il doit en exister 4×5 équivalentes sur une rotation complète de 2π , ce qu'on peut vérifier avec un modèle d'interaction de type Lennard-Jones qui permet un calcul rapide du nombre de minima.

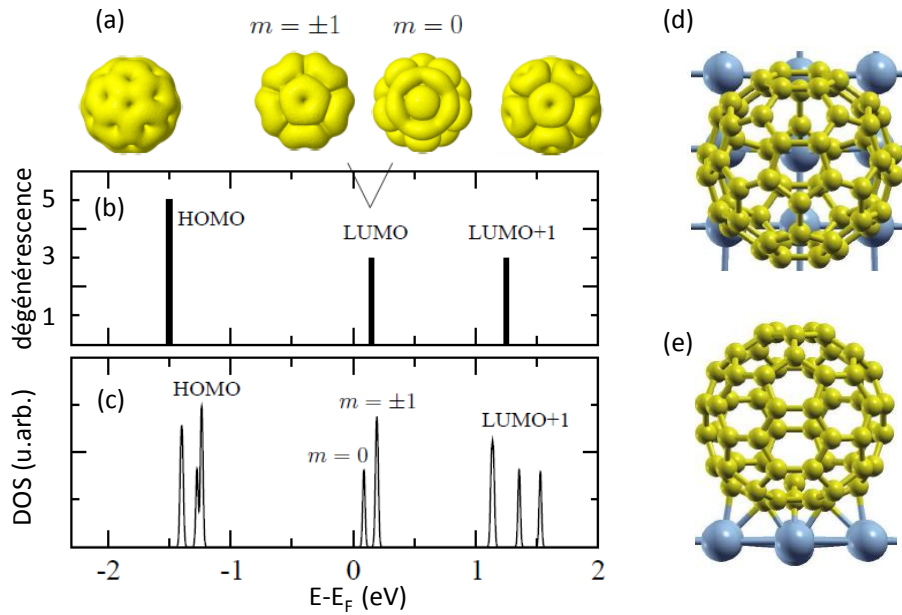


FIGURE 5.15 – (a) : isosurfaces calculées pour les HOMO, LUMO $m = \pm 1$ et $m = 0$ et LUMO+1 de la molécule libre avant relaxation. (b) : niveaux discrets et leur dégénérescence. (c) : états moléculaires de la molécule libre mais déformée après l'interaction avec le Cr(001) en géométrie pentagonale "on top". (d) : positions des noyaux de C et Cr après relaxation, vues de dessus. (e) : vues dans le plan (001). La longueur des liaisons C-Cr est d'environ 2 Å.

5.4.2 Densité d'états et orbitales moléculaires

Les calculs sont maintenant menés pour la molécule déformée par le couplage et en interaction avec le Cr(001). Dans tous les résultats qui suivent, le moment magnétique du Cr(001) définit arbitrairement la direction *up*, et les canaux de spin sont considérés comme parfaitement séparés, ce qui suppose pour la comparaison à l'expérience un courant tunnel polarisé à 100 %, ce qui n'est pas le cas dans l'expérience.

5.4.2.1 Densité d'états totale projetée sur les orbitales

La figure 5.16(b) montre les densités d'états projetées sur les orbitales moléculaires calculées pour les deux canaux de spin. Ce calcul montre que les orbitales *up* et *down* s'hybrident de façon très différente aux états du substrat. La dissymétrie est particulièrement remarquable pour les sous-niveaux de la LUMO ($m = \pm 1$ et $m = 0$). Il est possible que cela soit dû à l'existence d'une différence marquée entre la DOS *up* et *down* du Cr(001) près du niveau de Fermi : la DOS *up* du Cr est dans le calcul beaucoup plus intense, peut-être à cause de la présence d'un état de surface polarisé en spin (figure 5.4). On voit sur la figure 5.16(b) que c'est la LUMO $m = 0$ qui est la plus affectée, avec un décalage important des résonances *up* et *down*, vers -0.4 eV pour le canal

down et +0.1 eV pour le canal *up*. La LUMO $m = \pm 1$ présente un décalage en énergie dépendant du spin moins marqué et apparaît partiellement aux énergies négatives (résonances larges autour de -0.5 V) et positives autour de +1 eV où elle se mélange avec la LUMO+1, qui possède une distribution spatiale similaire. On remarque aussi la translation de la HOMO-1 et de la HOMO vers les plus hautes énergie (la première n'apparaissait pas pour la molécule isolée déformée).

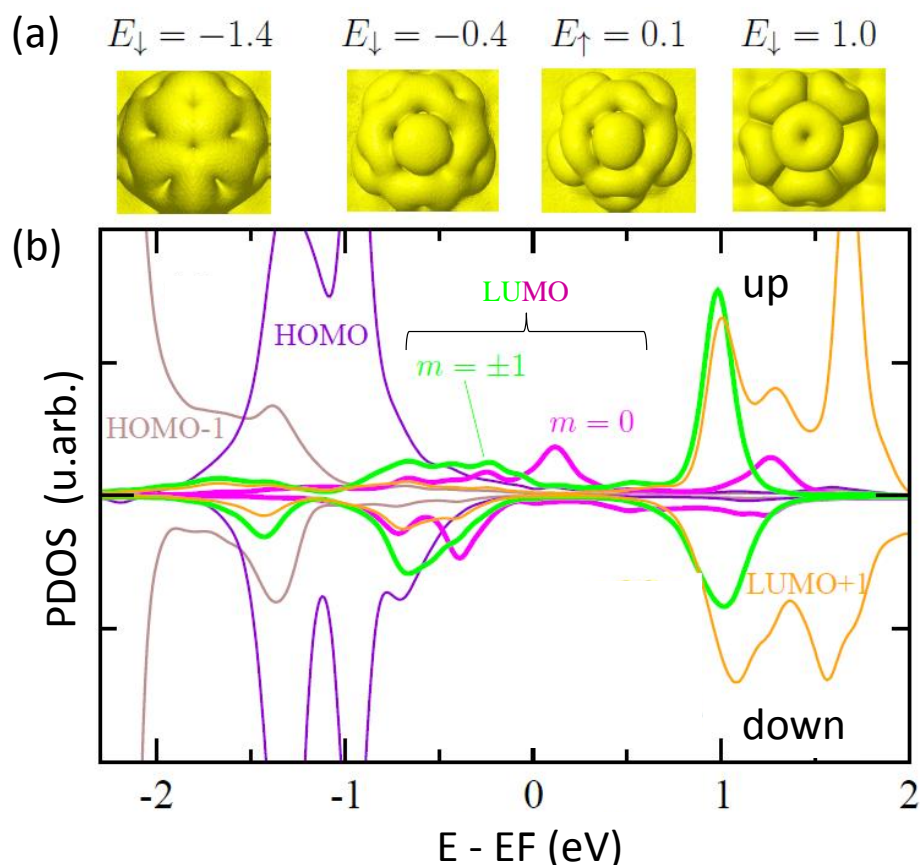


FIGURE 5.16 – (a) : isosurfaces pour la molécule relaxée et couplée au Cr(001). De gauche à droite : HOMO pour la polarisation de spin down (-1.4 eV), LUMO $m = 0$ down (-0.4 eV) et up (+0.1 eV), LUMO+1 down (+1 eV). (b) : DOS projetée sur les orbitales moléculaires pour les deux polarisations de spin.

5.4.2.2 Distribution de densité de charge

Les sous-niveaux de la LUMO se trouvant partiellement occupés, ce calcul suppose un transfert de charge significatif du substrat vers la molécule. La figure 5.17 montre la distribution spatiale de charge dans une coupe perpendiculaire au plan du Cr (a) et intégrée dans des plans parallèles au Cr(001) (b). Le transfert de charge $\Delta n(\mathbf{r})$ est calculé par la différence de la distribution

après et avant le couplage. Le calcul montre que la molécule se charge négativement d'environ $-0.5e$, contre $-0.15e$ pour le $C_{60}/Ag(100)$ et $-0.01e$ pour le $C_{60}/Au(111)$ [28, 41].

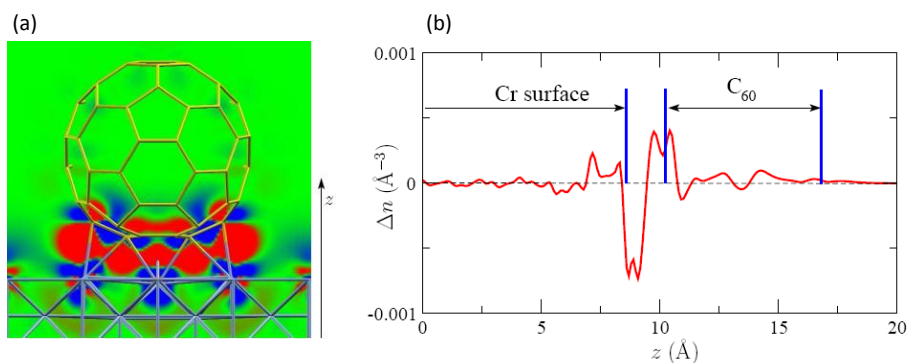


FIGURE 5.17 – (a) : les zones bleues représentent un excès de charges négatives par rapport au système non couplé, les zones rouges une déplétion de charges négatives. (b) : transfert de charge intégré dans les plans parallèles à la surface de Cr, en fonction de z . Le transfert de charge intégré entre $z=9.5 \text{ \AA}$ (où $\Delta n(z) = 0$) et $z=25 \text{ \AA}$ est d'environ 0.5 électron.

5.4.2.3 Distribution de densité de spin

La figure 5.18(a) montre la distribution de la polarisation de spin à l'interface. La densité de spin sur la molécule apparaît majoritairement en bleu, correspondant à un moment magnétique opposé à celui du chrome (en rouge). Cette polarisation est localisée autour des liaisons C-Cr. Le moment magnétique total porté par la molécule a été estimé en intégrant la densité de spin dans une sphère d'un rayon de 4.4 \AA centrée sur la molécule (rappelons qu'avant la relaxation, les noyaux de carbone sont cosphériques dans l'approximation de l'icosaèdre tronqué). La valeur correspondante est de $-0.25 \mu_B$ (le moment magnétique de la couche supérieure de Cr(001) est positif par convention).

Le moment magnétique par atome de la couche superficielle de Cr(001) a également été calculé. Les valeurs sont données sur la figure 5.18(b) : alors que sur la surface nue, le moment est d'environ $3 \mu_B$, on voit que les atomes entourant le site d'adsorption (atome en rouge) portent un moment qui décroît jusqu'à atteindre une valeur de $0.92 \mu_B$ sous la molécule, inférieur au moment porté par les atomes du volume ($1.16 \mu_B$). Ce comportement a justifié *a posteriori* le fait de ne pas apporter de correction artificielle à la valeur de surface, surestimée par la GGA.

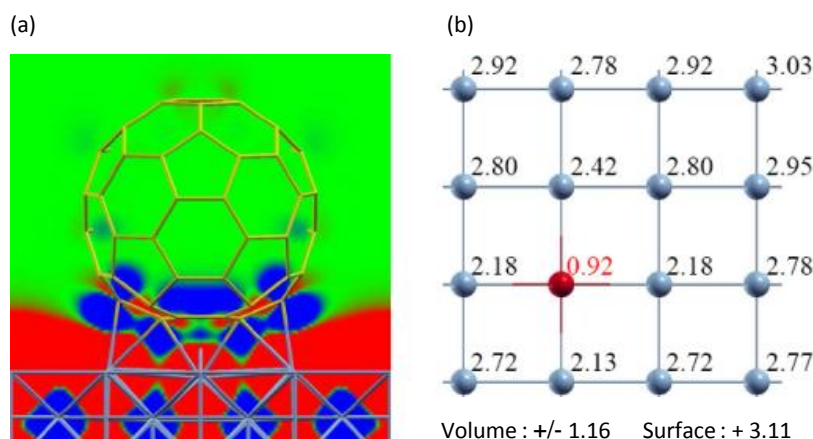


FIGURE 5.18 – (a) : les zones bleues correspondent à un moment magnétique négatif, les zones rouges à un moment positif (cas du chrome par convention). (b) : moment magnétique par atome (en μ_B), l'atome en rouge étant situé sous le centre du pentagone couplé. Les moments magnétiques par atome dans le volume de Cr et à la surface (001) sont rappelés.

Notons que ce calcul, comme celui du transfert de charge, est mené pour le système couplé à l'équilibre. Les mesures STS correspondent à une situation de transport, par définition hors d'équilibre, dans laquelle un courant d'électrons d'énergie variable, fonction de la tension pointe-échantillon, circule à travers la molécule. Dans le cas d'un substrat et/ou d'une pointe ferromagnétique, ce courant est de plus polarisé en spin. Cette simulation ne rend donc pas compte de la dépendance en énergie de la polarisation de la molécule, ni du caractère intrinsèquement hors d'équilibre des mesures et ne peut pas reproduire la polarisation des états moléculaires.

5.4.3 Simulation de spectres tunnel résolus en spin

Pour les mêmes raisons que pour la surface Cr(001), les spectres de PDOS ne sont pas directement comparables aux données expérimentales obtenues en SPSTS : ils ne prennent pas en compte la distribution spatiale des fonctions d'onde et leur évanescence dans le vide. Les calculs présentés ici sont menés de la même façon que ceux des spectres au-dessus du Cr(001) *up* et *down*, suivant les équations 5.1 et 5.2. La figure 5.19(a) a été calculée en intégrant la LDOS 5.2 dans un cube de 0.4 \AA de côté, centré au-dessus du centre du pentagone supérieur. La LDOS de la LUMO $m = 0$ présentant un maximum au centre du pentagone, le spectre calculé dans le vide ressemble à la DOS projetée sur cet état, les autres états ne contribuant que peu à cet endroit, où leur LDOS présente un minimum (figure 5.16(a)). On remarque en particulier les états à $+0.1 \text{ eV}$ (spin up) et -0.4 eV (spin down) que l'on peut rapprocher des états apparaissant juste sous le niveau de Fermi dans les spectres SPSTS comme celui de la figure 5.12. Encore une fois, la DFT ne positionne

pas toujours correctement les résonances, mais les valeurs sont très proches de l'expérience, à 100 meV près, et la séparation due à l'hybridation dépendant du spin est quantitativement bien reproduite (environ 0.5 eV). Un examen attentif de ces deux résonances sur la figure 5.12 montre qu'il en existe une réminiscence dans le canal de spin opposé apparaissant sous la forme d'un épaulement. Ceci est probablement dû à la polarisation de spin partielle dans l'expérience¹¹; ces résonances "fantômes" ne se présentent pas dans les spectres calculés à cause de la polarisation de spin totale du courant (*i.e.* $n_t^\downarrow \neq 0$ mais $n_t^\uparrow = 0$, ou inversement).

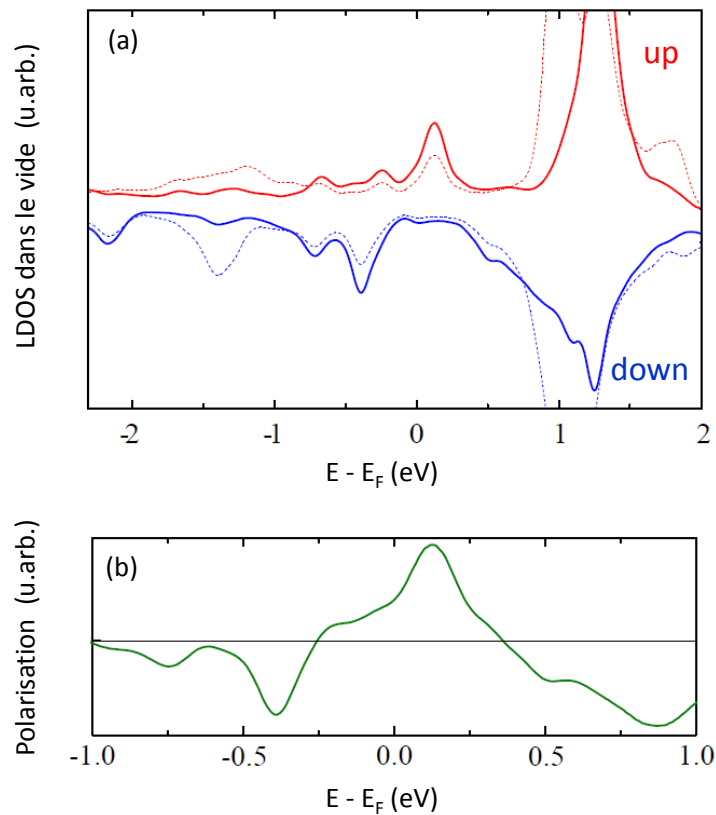


FIGURE 5.19 – (a) : LDOS calculée dans le vide, à 6 Å au-dessus du centre du pentagone supérieur, pour les deux polarisations de spin. En pointillés, les spectres moyennés sur les cinq atomes du pentagone (altitude de 6 Å). (b) : différence des spectres up et down.

Les résonances intenses autour de 1.2 eV ne sont par contre pas en accord avec la distribution calculée de la fonction d'onde de la LUMO+1, qui présente un noeud de LDOS au centre du pentagone. Ceci est peut-être dû au fait

11. La polarisation du courant émanant d'une pointe Fe/W a été estimée théoriquement à 70 % au niveau de Fermi par FERRIANI *et al.* [123]. La référence [57] fait état d'une polarisation de 60 % après un ajustement de spectres tunnel.

que la fonction d'onde est calculée à 1 eV et non à 1.2 eV, et nous avons vu au chapitre 4 que l'évolution de la forme des orbitales en fonction de l'énergie est parfois très rapide, et ce sur les flancs d'une même résonance (on peut comparer sur le cas de la LUMO+1 l'aspect des images de conductance à 1 V et à 1.45 V sur les figures 4.11 ou 4.12, chapitre 4). En revanche, la HOMO présente également une déplétion de LDOS au centre, et ne montre en effet pas de résonance sur le spectre simulé à cet endroit dans le vide.

Les spectres en pointillés sur la figure 5.19 sont des moyennes des spectres calculés à 6 Å au-dessus de chacun des cinq atomes du pentagone supérieur : les résonances intenses sont cette fois centrées à 1 eV, soit l'énergie à laquelle est calculée la fonction d'onde, qui présente bien un maximum de LDOS sur tout le pentagone supérieur, formé par les liaisons 5-6. Il en est de même pour la HOMO, calculée à -1.4 eV et qui montre maintenant une résonance plus prononcée à cette énergie. Cette résonance correspondrait au pic à -2.3 V dans les spectres expérimentaux, très intense par rapport à ceux de la LUMO. Cette remarque soulève trois problèmes : i) les spectres étant mesurés au centre de la molécule, cette résonance ne devrait pas y apparaître, pour la même raison que dans le calcul ; ii) ils y apparaissent avec une amplitude très importante ; iii) la position de la HOMO calculée est pratiquement à 1 eV trop haute. Ce dernier point a déjà été évoqué dans le chapitre 4 concernant la simulation des cartes de LDOS de la HOMO avec la DFT : cette approche "champ moyen" est connue pour sa mauvaise restitution des positions des états moléculaires, et en particulier sous-estime souvent le gap HOMO-LUMO, ce qui est le cas ici, la LUMO étant bien positionnée et la HOMO étant trouvée 1 eV plus haut qu'attendu. Les deux premiers points i) et ii) sont liés : la présence de la résonance lorsque la pointe est placée en un point où la LDOS est censée être nulle est probablement due à l'idéalisation d'une pointe infiniment fine, une pointe STM réelle est massive et sonde une portion d'espace plus importante. Par ailleurs, à cette haute énergie, la déformation de la barrière tunnel mène à une augmentation du courant, ces mesures étant faite en mode hauteur constante, *i.e.* en boucle ouverte, courant non régulé. Une dernière raison peut être invoquée : l'augmentation de la DOS de la pointe Fe/W pour les états inoccupés (spin *down*) qui rendrait inapplicable le modèle de Tersoff et Hamann.

La figure 5.19(b) montre la polarisation (différence des spectres *up* et *down*) calculée entre -1 eV et +1 eV. Cette quantité peut être directement rapprochée de la TMR, qui est une polarisation relative¹². Notons que contrairement à la TMR expérimentale, la polarisation de spin simulée ne s'annule pas aux plus hautes énergies, la DFT ne prenant pas en compte les effets de relaxation de la polarisation de spin déjà évoqués.

12. et à ce titre, le terme de magnétorésistance est impropre, ne serait-ce que parce qu'il s'agit d'une grandeur sans dimension

5.5 Résumé

Nous avons présenté dans ce chapitre la première observation *résolue en énergie* d'une hybridation dépendant du spin d'une molécule unique adsorbée sur un substrat magnétique [C_{60} /Cr(001)], réalisée avec un microscope à effet tunnel polarisé en spin en mode spectroscopique (Spin Polarized Scanning Tunneling Spectroscopy, SPSTS). Les mesures ont été effectuées à froid (5 K) et sous ultra-vide, avec une pointe STM classique rendue magnétique par évaporation de quelques dizaines de monocouches de fer (pointe Fe/W). La spectroscopie tunnel sur la surface de Cr(001), largement discutée dans la littérature, révèle une résonance étroite (de l'ordre de 50 meV) au niveau de Fermi.

La SPSTS permet de résoudre le magnétisme de la surface (001) résultant de l'ordre antiferromagnétique dans la direction [001], qui constitue une bonne approximation pour le magnétisme de surface du chrome, comme le confirment des calculs *ab initio* (figures 5.2 et 5.5). Deux terrasses adjacentes présentent ainsi des résonances légèrement décalées et de largeurs différentes. Chaque terrasse de Cr(001), d'une largeur typique de quelques dizaines de nm, se comporte comme un ferromagnétique sans champ dipolaire, d'aimantation opposée aux deux terrasses voisines. La surface de Cr(001) constitue donc un substrat idéal, compte-tenu des contraintes techniques de la SPSTS, pour y déposer des molécules uniques et étudier la polarisation de spin de la densité d'états locale.

Après le dépôt d'une faible densité de molécules sur la surface à 5 K et un recuit à température ambiante, une grande majorité de molécules de C_{60} se trouvent adsorbées sur un pentagone (NB : la molécule peut être représentée en première approximation comme un icosaèdre tronqué, avec 20 faces hexagonales équivalentes et 12 faces pentagonales équivalentes). La spectroscopie résolue en spin et en énergie sur les molécules montre qu'au moins un état de la molécule de C_{60} couplée par une face pentagonale s'hybride de façon dépendante du spin au substrat (figures 5.12 et 5.13). La magnétorésistance tunnel (TMR) correspondante est bien reproductible en énergie, mais son amplitude est variable en fonction de l'état électronique de la pointe. Nous avons mesuré une TMR typique de quelques dizaines de % aux énergies des deux résonances correspondant aux états moléculaires observés sur des terrasses d'aimantation opposée, et qui change de signe entre ces deux énergies (figure 5.14).

Des calculs *ab initio* (DFT) montrent que ces résonances correspondent au même état, dont les résonances sont séparées par une hybridation dépendant du spin. La DFT a permis de remonter à l'origine de cet état, qui est un des sous-niveaux de la LUMO trois fois dégénérée de la molécule isolée. Les simulations permettent également de reproduire avec un bon accord qualita-

tif les spectres tunnel résolus en spin tels qu'ils sont mesurés en STM, c'est-à-dire dans le vide à une dizaine d'Angströms de l'échantillon, ainsi que la TMR correspondante, avec le changement de signe observé dans l'expérience (figure 5.19). Ces travaux et la plupart des figures ont été publiés dans [207], 2012.

CONCLUSION

Cette thèse a été effectuée dans le cadre du développement d'un microscope à effet tunnel polarisé en spin en Ile-de-France. Ce type d'instrument est encore peu utilisé, bien qu'il permette d'aborder des problématiques de nanospintronique comme la physique du transport de spin à l'échelle atomique et moléculaire. Ces études à caractère fondamental sont pourtant indispensables en préalable à la réalisation de nouveaux dispositifs d'électronique de spin de taille nanométrique.

Une étape nécessaire du développement d'un tel instrument est de maîtriser la réalisation de pointes magnétiques et d'échantillons adaptés qui doivent répondre à plusieurs critères : stabilité magnétique, configuration magnétique contrôlée, signal spectroscopique magnétique fort. Nous avons exploré plusieurs systèmes, en utilisant différents types de pointes (Cr/W, Fe/W) et de substrats (Cr(001), Fe/Au(111), Co/Pt(111)) jusqu'à obtenir un niveau de reproductibilité suffisant pour réaliser des expériences plus complexes. Cela s'est avéré plus simple sur la surface de Cr(100) sur laquelle nous avons obtenu une série de résultats présentés dans ce manuscrit.

Nous avons cependant mis à profit notre travail sur le système Fe/Au(111) pour étudier sur un 'système modèle' une problématique difficile et à ce jour encore mal comprise, théoriquement et expérimentalement : le comportement de la résonance Kondo induite par une impureté magnétique à la surface d'un substrat ferromagnétique. Des travaux théoriques récents prédisaient une levée de dégénérescence donnant lieu à une résonance dédoublée (ou une double résonance) dans la signature spectroscopique tunnel alors qu'une approche plus intuitive pourrait laisser penser que l'effet Kondo devrait plutôt disparaître avec le couplage de l'impureté à un substrat ferromagnétique. En déposant des atomes de cobalt à basse température, nous avons pu comparer la résonance de ceux-ci sur la surface Au(111), maintenant bien connue expérimentalement, avec le signal observé sur des adatoms déposés sur des îlots de Fe/Au(111), qui apparaît comme dédoublé. De façon surprenante, nous avons observé deux types de spectres présentant soit des résonances simples, soit des résonances doubles sur des sites d'adsorption apparemment équivalents. Par ailleurs, par manipulation avec la pointe du STM, nous avons montré qu'un même adatome pouvait changer de signature – simple ou double

– lorsqu’il est déplacé d’un site d’adsorption à un autre. Les données expérimentales sont bien reproduites par un modèle de résonance Fano à deux niveaux que nous avons développé. Cependant, ces résultats restent largement incompris, en particulier l’origine du changement de signature spectroscopique à l’échelle atomique, qui pourrait être dû à une structure de spin complexe sur les îlots de Fe. Des travaux expérimentaux et théoriques complémentaires sur ce système seront nécessaires pour mieux comprendre ce comportement. Il faut noter que plusieurs publications expérimentales récentes s’intéressent à ce problème sur des systèmes ou des géométries différentes. Ce courant expérimental confirme l’intérêt de cette problématique, d’abord soulevée par des théoriciens, motivés par le caractère ‘ubiquiste’ de la configuration Kondo dans les études de nanospintronique. De nouveaux travaux expérimentaux permettront certainement d’élucider l’origine des différentes signatures d’un effet Kondo en présence de ferromagnétisme. Des expériences sous fort champ magnétique permettraient notamment de mieux comprendre ce phénomène.

Le sujet principal de cette thèse est l’étude du transport de spin à l’échelle de la molécule unique. Nous avons choisi un fullerène ‘modèle’, le C_{60} qui possède plusieurs propriétés intéressantes. Cette molécule présente un spectre électronique simple dû à ses nombreuses symétries et facile à calculer par l’approximation liaison forte. Ses géométries d’adsorption sont peu nombreuses et relativement simples à déterminer expérimentalement. Enfin, le carbone est le seul élément constitutif de cette molécule. C’est un élément léger qui présente donc un couplage spin-orbite faible et son isotope naturel majoritaire est de spin nucléaire nul. Ces deux caractéristiques favorisent un temps de vie de spin long. Afin de mieux comprendre la physique du couplage d’une telle molécule avec un substrat métallique et reproduire nos images STM, nous avons d’abord développé un modèle simple basé sur les liaisons fortes et les fonctions de Green, qui permet de déterminer les variations des niveaux d’énergie et des densités d’états locales avec l’intensité du couplage. En décrivant le substrat comme un bain d’électrons de densité d’états plate, sans description de la structure atomique du substrat, nous avons pu reproduire de manière assez précise la forme des états moléculaires observés expérimentalement. Nous avons étudié l’influence d’un substrat magnétique sur la molécule en comparant les données de spectroscopie tunnel de molécules déposées sur les zones de l’échantillon d’aimantation alternée. La surface de Cr(100), antiferromagnétique par plan, a révélé une magnéto-résistance significative sur un état de la molécule couplée.

En réalisant des mesures statistiques sur un grand nombre de molécules dans la même géométrie d’adsorption azimutale, nous avons pu mettre en évidence des états électroniques dépendant du spin sur le C_{60} . La comparaison de ces mesures avec des calculs *ab initio* permet de montrer qu’un

sous-niveau de la LUMO de la molécule libre se polarise fortement en spin au contact du chrome, agissant finalement comme un filtre à spin de taille nanométrique. Les perspectives à ce travail sont nombreuses. Il serait intéressant d'étudier l'influence de l'élément magnétique sur ce résultat. Des expériences préliminaires ont été réalisées avec des îlots de Co/Pt(111) dans le cadre de cette thèse mais nécessitent d'être reproduites et interprétées. Une prolongation naturelle serait également d'étudier le transport de spin à travers d'autres molécules, plus complexes, utilisant tous les degrés de liberté de l'électronique moléculaire et de la richesse des possibilités de synthèse de la chimie organique. Il existe notamment un grand nombre de molécules présentant des états de spin, éventuellement modulables par des champs extérieurs, qui pourraient s'avérer très prometteuses pour des applications en spintronique organique. La microscopie à effet tunnel polarisée en spin, grâce à sa capacité à fournir des informations structurales et électroniques résolues en spin et en énergie à l'échelle de la molécule unique, devrait devenir un outil privilégié pour étudier les aspects fondamentaux du couplage à une électrode magnétique en amont des applications futures de l'électronique de spin moléculaire.

BIBLIOGRAPHIE

1. DAVISSON, C. & GERMER, L. H. Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel. *Physical Review* **30**, 705–740 (1927) (cf. p. 9).
2. TOMONAGA, S.-i. The Story of Spin. *The University Chicago Press* (1974) (cf. p. 10, 11).
3. UHLENBECK, G. & GOUDSMIT, S. Ersetzung der hypothese vom unmechanischen Zwang durch eine forderung bezglich des inneren Verhaltens jedes einzelnen elektrons. *Naturwissenschaften* **47**, 953 (1925) (cf. p. 10).
4. AVIRAM, A. & RATNER, M. A. Molecular rectifiers. *Chemical Physics Letters* **29**, 277–283 (1974) (cf. p. 12).
5. WOLF, S. A. *et al.* Spintronics : a spin-based electronics vision for the future. *Science (New York, N.Y.)* **294**, 1488–95 (nov. 2001) (cf. p. 16).
6. MIAO, G.-X., MÜNZENBERG, M. & MOODERA, J. S. Tunneling path toward spintronics. *Reports on Progress in Physics* **74**, 036501 (mar. 2011) (cf. p. 16).
7. TEDROW, P. & MESERVEY, R. Spin-dependent tunneling into ferromagnetic Nickel. *Phys. Rev. Lett.* **26**, 192 (1971) (cf. p. 16).
8. JULLIÈRE, M. Tunneling between ferromagnetic films. *Physics Letters A* **54**, 225–226 (sept. 1975) (cf. p. 16, 17, 19, 71, 147).
9. MOODERA, J. S. & MATHON, G. Spin polarized tunneling in ferromagnetic junctions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **200**, 248–273 (oct. 1999) (cf. p. 16, 17).
10. BAIBICH, M. N. *et al.* Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472–2475 (nov. 1988) (cf. p. 16, 19, 20).
11. DIENY, B. *et al.* Giant magnetoresistive in soft ferromagnetic multilayers. *Physical Review B* **43**, 1297–1300 (jan. 1991) (cf. p. 16).
12. SLONCZEWSKI, J. Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier. *Physical Review B* **39**, 6995–7002 (avr. 1989) (cf. p. 17, 19, 71).

-
13. MACLAREN, J., ZHANG, X.-G. & BUTLER, W. Validity of the Julliere model of spin-dependent tunneling. *Physical Review B* **56**, 11827–11832 (nov. 1997) (cf. p. 17).
 14. DE TERESA, J. M. Role of Metal-Oxide Interface in Determining the Spin Polarization of Magnetic Tunnel Junctions. *Science* **286**, 507–509 (oct. 1999) (cf. p. 19).
 15. TSYMBAL, E., SOKOLOV, A., SABIRIANOV, I. & DOUDIN, B. Resonant Inversion of Tunneling Magnetoresistance. *Physical Review Letters* **90**, 186602 (mai 2003) (cf. p. 19).
 16. TSYMBAL, E. Y. & PETTIFOR, D. G. Modelling of spin-polarized electron tunnelling from 3d ferromagnets. *Journal of Physics : Condensed Matter* **9**, L411–L417 (juil. 1997) (cf. p. 19).
 17. LECLAIR, P., KOHLHEPP, J., SWAGTEN, H. & de JONGE, W. Interfacial Density of States in Magnetic Tunnel Junctions. *Physical Review Letters* **86**, 1066–1069 (fév. 2001) (cf. p. 19).
 18. ZHANG, S. & LEVY, P. Models for magnetoresistance in tunnel junctions. *The European Physical Journal B* **10**, 599–606 (août 1999) (cf. p. 19).
 19. MOODERA, J. S., KINDER, L. R., WONG, T. M. & MESERVEY, R. Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions. *Physical Review Letters* **74**, 3273–3276 (avr. 1995) (cf. p. 19).
 20. LOTH, S., BAUMANN, S., LUTZ, C. P., EIGLER, D. M. & HEINRICH, A. J. Bistability in Atomic-Scale Antiferromagnets. *Science* **335**, 196–199 (jan. 2012) (cf. p. 20, 21, 91).
 21. GROBIS, M., LU, X. & CROMMIE, M. Local electronic properties of a molecular monolayer : C60 on Ag(001). *Physical Review B* **66**, 161408 (oct. 2002) (cf. p. 22, 107, 142).
 22. CASARIN, M. *et al.* Strong Bonding of Single C60 Molecules to (1 x 2)-Pt(110) : an STM/DFT Investigation. *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 9365–9373 (2007) (cf. p. 22, 24).
 23. LU, J., YEO, P. S. E., GAN, C. K., WU, P. & LOH, K. P. Transforming C60 molecules into graphene quantum dots. *Nature nanotechnology* **6**, 247–52 (avr. 2011) (cf. p. 22).
 24. WEISSKOPF, V. & WIGNER, E. Über die natürliche Linienbreite in der Strahlung des harmonischen Oszillators. *Zeitschrift Für Physik* **65**, 18–29 (nov. 1930) (cf. p. 22).
 25. FANO, U. Sullo spettro di assorbimento dei gas nobili presso il limite dello spettro d’arco, [Transl. : J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 110, 583–587 (2005)]. *Nuovo Cimento* **12**, 156 (1935) (cf. p. 22, 45).
 26. DATTA, S. *Quantum Transport : Atom to Transistor*, Cambridge University Press (2005) (cf. p. 22, 23, 107, 123).
-

-
27. DE MENECH, M., SAALMANN, U. & GARCIA, M. Energy-resolved STM mapping of C60 on metal surfaces : A theoretical study. *Physical Review B* **73**, 155407 (avr. 2006) (cf. p. 23, 107).
 28. LU, X., GROBIS, M., KHOO, K., LOUIE, S. & CROMMIE, M. Charge transfer and screening in individual C60 molecules on metal substrates : A scanning tunneling spectroscopy and theoretical study. *Physical Review B* **70**, 1–8 (sept. 2004) (cf. p. 24, 25, 27, 107, 113, 155).
 29. MODESTI, S., CERASARI, S. & RUDOLF, P. Determination of charge states of C60 adsorbed on metal surfaces. *Physical Review Letters* **71**, 2469–2472 (oct. 1993) (cf. p. 24).
 30. VÁZQUEZ, H., DAPPE, Y. J., ORTEGA, J. & FLORES, F. A unified model for metal/organic interfaces : IDIS, 'pillow' effect and molecular permanent dipoles. *Applied Surface Science* **254**, 378–382 (oct. 2007) (cf. p. 24).
 31. SAU, J., NEATON, J., CHOI, H., LOUIE, S. & COHEN, M. Electronic Energy Levels of Weakly Coupled Nanostructures : C60-Metal Interfaces. *Physical Review Letters* **101**, 026804 (juil. 2008) (cf. p. 24, 25).
 32. NEATON, J., HYBERTSEN, M. & LOUIE, S. Renormalization of Molecular Electronic Levels at Metal-Molecule Interfaces. *Physical Review Letters* **97**, 216405 (nov. 2006) (cf. p. 25).
 33. THYGESEN, K. & RUBIO, A. Renormalization of Molecular Quasiparticle Levels at Metal-Molecule Interfaces : Trends across Binding Regimes. *Physical Review Letters* **102**, 046802 (jan. 2009) (cf. p. 25).
 34. HOHENBERG, P. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* **136**, B864–B871 (nov. 1964) (cf. p. 25).
 35. KOHN, W. & SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* **140**, A1133–A1138 (nov. 1965) (cf. p. 25).
 36. HYBERTSEN, M. & LOUIE, S. Electron correlation in semiconductors and insulators : Band gaps and quasiparticle energies. *Physical Review B* **34**, 5390–5413 (oct. 1986) (cf. p. 25, 28).
 37. VÁZQUEZ, H., DAPPE, Y. J., ORTEGA, J. & FLORES, F. Energy level alignment at metal/organic semiconductor interfaces : "pillow" effect, induced density of interface states, and charge neutrality level. *The Journal of chemical physics* **126**, 144703 (avr. 2007) (cf. p. 25).
 38. ABAD, E., MARTÍNEZ, J. I., ORTEGA, J. & FLORES, F. Barrier formation and charging energy for a variable nanogap organic molecular junction : a tip/C 60 /Au(111) configuration. *Journal of Physics : Condensed Matter* **22**, 304007 (août 2010) (cf. p. 25, 26).
 39. LEVINE, Z. & ALLAN, D. Linear optical response in silicon and germanium including self-energy effects. *Physical Review Letters* **63**, 1719–1722 (oct. 1989) (cf. p. 25).
-

-
40. GONZE, X. Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory. *Physical Review B* **55**, 10355–10368 (avr. 1997) (cf. p. 25).
 41. LU, X., GROBIS, M., KHOO, K., LOUIE, S. & CROMMIE, M. Spatially Mapping the Spectral Density of a Single C60 Molecule. *Physical Review Letters* **90**, 096802 (mar. 2003) (cf. p. 25, 27, 107, 132, 155).
 42. SANVITO, S. Molecular spintronics : The rise of spinterface science. *Nature Physics* **6**, 562–564 (juin 2010) (cf. p. 29).
 43. ROCHA, A. R. *et al.* Towards molecular spintronics. *Nature materials* **4**, 335–9 (avr. 2005) (cf. p. 29).
 44. TSUKAGOSHI, K., ALPHENAAR, B. W. & AGO, H. Coherent transport of electron spin in a ferromagnetically contacted carbon nanotube. *Nature* **401**, 572–574 (oct. 1999) (cf. p. 30).
 45. HAI, P. N., OHYA, S. & TANAKA, M. Long spin-relaxation time in a single metal nanoparticle. *Nature nanotechnology* **5**, 593 (juil. 2010) (cf. p. 30).
 46. SZULCZEWSKI, G., SANVITO, S. & COEY, M. A spin of their own. *Nature materials* **8**, 693–5 (sept. 2009) (cf. p. 30).
 47. DEDIU, V. A., HUESO, L. E., BERGENTI, I. & TALIANI, C. Spin routes in organic semiconductors. *Nature materials* **8**, 707–16 (sept. 2009) (cf. p. 30).
 48. XIONG, Z. H., WU, D., VARDENY, Z. V. & SHI, J. Giant magnetoresistance in organic spin-valves. *Nature*, 821–824 (2004) (cf. p. 31).
 49. BARRAUD, C. *et al.* Unravelling the role of the interface for spin injection into organic semiconductors. *Nature Physics* **6**, 615–620 (juin 2010) (cf. p. 31, 147).
 50. GOBBI, M., GOLMAR, F., LLOPIS, R., CASANOVA, F. & HUESO, L. E. Room-temperature spin transport in C60-based spin valves. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **23**, 1609–13 (avr. 2011) (cf. p. 31, 32).
 51. WIESENDANGER, R., GÜNTHERODT, H.-J., GÜNTHERODT, G., GAMBINO, R. & RUF, R. Observation of vacuum tunneling of spin-polarized electrons with the scanning tunneling microscope. *Physical Review Letters* **65**, 247–250 (juil. 1990) (cf. p. 32, 70).
 52. WIESENDANGER, R. Spin mapping at the nanoscale and atomic scale. *Reviews of Modern Physics* **81**, 1495–1550 (nov. 2009) (cf. p. 32, 70, 72).
 53. IACOVITA, C. *et al.* Visualizing the Spin of Individual Cobalt-Phthalocyanine Molecules. *Physical Review Letters* **101**, 116602 (sept. 2008) (cf. p. 33, 34).
 54. BREDE, J. *et al.* Spin- and Energy-Dependent Tunneling through a Single Molecule with Intramolecular Spatial Resolution. *Physical Review Letters* **105**, 047204 (juil. 2010) (cf. p. 33, 34).
-

-
55. ATODIRESEI, N. *et al.* Design of the Local Spin Polarization at the Organic-Ferromagnetic Interface. *Physical Review Letters* **105**, 066601 (août 2010) (cf. p. 33, 34).
 56. SCHMAUS, S. *et al.* Giant magnetoresistance through a single molecule. *Nature nanotechnology* **6**, 185–189 (fév. 2011) (cf. p. 34).
 57. FU, Y.-S., XUE, K. & WIESENDANGER, R. Spin-Resolved Splitting of Kondo Resonances in the Presence of RKKY-Type Coupling. *Physical Review Letters* **108**, 087203 (fév. 2012) (cf. p. 35, 49, 51, 52, 106, 157).
 58. BURDIN, S. *Le réseau Kondo à basse température : du liquide de Fermi au liquide de spin* thèse de doct. (Joseph Fourier-Grenoble 1) (cf. p. 35, 37).
 59. PUSTILNIK, M. & GLAZMAN, L. I. Kondo Effect in Real Quantum Dots. *Physics*, 19–22 (2001) (cf. p. 35, 36).
 60. ODOM, T. W., HUANG, J.-L., CHEUNG, C. L. & LIEBER, C. M. Magnetic Clusters on Single-Walled Carbon Nanotubes : The Kondo Effect in a One-Dimensional Host. *Science* **290**, 1549–1552 (2000) (cf. p. 35, 36).
 61. NYGARD, J., COBDEN, D. H. & LINDELOF, P. E. Kondo physics in carbon nanotubes. *Nature* **408**, 342–346 (2000) (cf. p. 35, 36).
 62. FANG, T.-F., ZUO, W. & LUO, H.-G. Kondo Effect in Carbon Nanotube Quantum Dots with Spin-Orbit Coupling. *Physical Review Letters* **101**, 246805 (2008) (cf. p. 35, 36).
 63. GOLDBABER-GORDON, D. *et al.* Kondo effect in a single-electron transistor. *Nature* **391**, 156–159 (1998) (cf. p. 35, 36).
 64. PARK, J. *et al.* Coulomb blockade and the Kondo effect in single-atom transistors. *Nature* **417**, 722–725 (2002) (cf. p. 35, 36).
 65. LIANG, W., SHORES, M. P., BOCKRATH, M., LONG, J. R. & PARK, H. Kondo resonance in a single-molecule transistor. *Nature* **417**, 725–729 (2002) (cf. p. 35, 36).
 66. ASHCROFT, N. W. & MERMIN, N. D. Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D., *Solid State Physics*, Saunders, 1976. *Solid State Physics Saunders* (1976) (cf. p. 36).
 67. ANDERSON, P. W. Localized Magnetic States in Metals. *Phys. Rev.* **124**, 41–53 (oct. 1961) (cf. p. 37).
 68. ANDERSON, P. Local moments and localized states. *Reviews of Modern Physics* **50**, 191–201 (avr. 1978) (cf. p. 38).
 69. KONDO, J. Resistance minimum in dilute magnetic alloys. *Prog. Theor. Phys.* **32**, 37–49 (1964) (cf. p. 37, 40).
 70. KONDO, J. Anomalous Density of States in Dilute Magnetic Alloys. *Progress of Theoretical Physics* **33**, 575–584 (1965) (cf. p. 37).
-

-
71. FRIEDEL, J. On some electrical and magnetic properties of metallic solid solutions. *Can. J. Phys.* **34**, 1190 (1956) (cf. p. 37).
 72. YOSIDA, K. Anomalous Electrical Resistivity and Magnetoresistance Due to an s-d Interaction in Cu-Mn Alloys. *Phys. Rev.* **107**, 396–403 (1957) (cf. p. 37).
 73. YOSIDA, K. Bound State Due to the s-d Exchange Interaction. *Physical Review* **147**, 223–227 (juil. 1966) (cf. p. 37).
 74. ABRIKOSOV, A. Abrikosov Lecture, Nobel Prize 2003 (2003) (cf. p. 38).
 75. SUHL, H. Dispersion Theory of the Kondo Effect. *Physical Review* **138**, A515–A523 (avr. 1965) (cf. p. 38).
 76. ABRIKOSOV, A. A. On the Anomalous Temperature Dependence of the Resistivity of Non-magnetic Metals with a Weak Concentration of Magnetic Impurities. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics* **21**, 660 (sept. 1965) (cf. p. 38).
 77. ABRIKOSOV, A. A. Formulation of bound states of conduction-electron with localised spins in metals. *Soviet Phys JETP* **26**, 641–646 (1968) (cf. p. 38).
 78. ANDERSON, P. W. & YUVAL, G. Exact Results in the Kondo Problem : Equivalence to a Classical One-Dimensional Coulomb Gas. *Phys. Rev. Lett.* **23**, 89–92 (cf. p. 39).
 79. ANDERSON, P. W. A poor man's derivation of scaling laws for the Kondo problem. *Journal of Physics C : Solid State Physics* **3**, 2436–2441 (1970) (cf. p. 39).
 80. SCHRIEFFER, J. R. & WOLFF, P. A. Relation between the Anderson and Kondo Hamiltonians. *Phys. Rev.* **149**, 491–492 (sept. 1966) (cf. p. 39).
 81. WILSON, K. G. The renormalization group : Critical phenomena and the Kondo problem. *Rev. Mod. Phys.* **47**, 773–840 (oct. 1975) (cf. p. 39).
 82. NOZIÈRES, P. A Fermi-liquid description of the Kondo problem at low temperatures. *Journal of Low Temperature Physics* **17**, 31–42 (oct. 1974) (cf. p. 39).
 83. HEWSON, A. *The Kondo Problem to Heavy Fermions* (Cambridge Univ., 1993) (cf. p. 39, 43, 102).
 84. KOUWENHOVEN, L. & GLAZMAN, L. Revival of the Kondo effect. *Nanotechnology*, 33–38 (2001) (cf. p. 40, 42).
 85. ROSCH, A., PAASKE, J., KROHA, J. & WÖLFLE, P. The Kondo Effect in Non-Equilibrium Quantum Dots : Perturbative Renormalization Group. *Journal of the Physical Society of Japan* **74**, 118–126 (2005) (cf. p. 39).
 86. PLIHAL, M. & GADZUK, J. W. Nonequilibrium theory of scanning tunneling spectroscopy via adsorbate resonances : Nonmagnetic and Kondo impurities. *Phys. Rev. B* **63**, 85404 (2001) (cf. p. 39, 46).
-

-
87. TERNES, M. scanning tunneling spectroscopy at the single atom scale. *PhD thesis* (2006) (cf. p. 41, 44–46).
 88. BERGMANN, G. Quantitative calculation of the spatial extension of the Kondo cloud. *Phys.Rev.B* **77**, 104401 (2008) (cf. p. 41).
 89. GAN, J. On the multichannel Kondo model. *Journal of Physics Condensed Matter* **6**, 4547–4568 (1994) (cf. p. 41).
 90. TERNES, M., HEINRICH, A. J. & SCHNEIDER, W.-D. Spectroscopic manifestations of the Kondo effect on single adatoms. *Journal of Physics : Condensed Matter* **21**, 053001 (19pp) (2009) (cf. p. 42, 44).
 91. POTTIER, N. *Physique Statistique Hors d'Equilibre* (EDP Sciences, CNRS Editions, 2007) (cf. p. 42).
 92. PUSTILNIK, M. Kondo effect in nanostructures. *Physica Status Solidi Applied Research* **203**, 1137–1147 (2006) (cf. p. 43).
 93. MADHAVAN, V., CHEN, W., JAMNEALA, T., CROMMIE, M. F. & WINGREEN, N. S. Local spectroscopy of a Kondo impurity : Co on Au(111). *Physical Review* **64**, 1–11 (2001) (cf. p. 43–45, 47).
 94. UJSAGHY, O., KROHA, J., SZUNYOGH, L. & ZAWADOWSKI, A. Theory of the Fano Resonance in the STM Tunneling Density of States due to a Single Kondo Impurity. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2557–2560 (sept. 2000) (cf. p. 44).
 95. MADHAVAN, V., CHEN, W., JAMNEALA, T., CROMMIE, M. F. & WINGREEN, N. S. Tunneling into a Single Magnetic Atom : Spectroscopic Evidence of the Kondo Resonance. *Science* **280**, 567–569 (1998) (cf. p. 44, 45, 100, 102).
 96. LI, J., SCHNEIDER, W.-D., BERNDT, R. & DELLEY, B. Kondo Scattering Observed at a Single Magnetic Impurity. *Physical Review Letters* **80**, 2893–2896 (mar. 1998) (cf. p. 44).
 97. ZHANG, ZHAO, WANG & XIAO. Kondo effect of single Co atoms adsorbed on Pb/Si(111) nanoislands. *Physical Review B* **78**, 35431 (2008) (cf. p. 44).
 98. WAHL, P. *et al.* Kondo Temperature of Magnetic Impurities at Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 176603 (oct. 2004) (cf. p. 44, 102).
 99. CHEN, W., JAMNEALA, T., MADHAVAN, V. & CROMMIE, M. Disappearance of the Kondo resonance for atomically fabricated cobalt dimers. *Physical Review B* **60**, R8529–R8532 (sept. 1999) (cf. p. 44).
 100. WAHL, P. *et al.* Exchange Interaction between Single Magnetic Adatoms. *Physical Review Letters* **98**, 56601 (2007) (cf. p. 44).
 101. LUO, H. G., XIANG, T., WANG, X. Q., SU, Z. B. & YU, L. Fano Resonance for Anderson Impurity Systems. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 256602 (2004) (cf. p. 44).
-

-
102. FANO, U. Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts. *Phys. Rev.* **124**, 1866–1878 (1961) (cf. p. 45, 96).
 103. DOLCHER, V., GROSSO, G. & PARRAVICINI, G. P. Fano effect studied with use of the recursion method. *Phys. Rev. B* **46**, 9312–9319 (oct. 1992) (cf. p. 46, 97).
 104. HEINRICH, A. J., GUPTA, J. A., LUTZ, C. P. & EIGLER, D. M. Single-Atom Spin-Flip Spectroscopy. *Science* **306**, 466–469 (2004) (cf. p. 47).
 105. CALVO, R. *et al.* The Kondo effect in ferromagnetic atomic contacts. *Nature* **458**, 1150–1153 (2009) (cf. p. 47, 82, 83, 91).
 106. SERGUEEV, N., SUN, Q.-f., GUO, H., WANG, B. G. & WANG, J. Spin-polarized transport through a quantum dot : Anderson model with on-site Coulomb repulsion. *Phys. Rev. B* **65**, 165303 (2002) (cf. p. 47).
 107. MARTINEK, J. *et al.* Kondo Effect in Quantum Dots Coupled to Ferromagnetic Leads. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 127203 (sept. 2003) (cf. p. 47, 48).
 108. MARTINEK, J. *et al.* Kondo Effect in the Presence of Itinerant-Electron Ferromagnetism Studied with the Numerical Renormalization Group Method. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 247202 (2003) (cf. p. 47, 48).
 109. PUSTILNIK, M., AVISHAI, Y. & KIKOIN, K. Quantum dots with even number of electrons : kondo effect in a finite magnetic field. *Physical review letters* **84**, 1756–9 (fév. 2000) (cf. p. 47).
 110. SASAKI, S. *et al.* Kondo effect in an integer-spin quantum dot. *Nature* **405**, 764–767 (2000) (cf. p. 47).
 111. PASUPATHY, A. N. *et al.* The Kondo Effect in the Presence of Ferromagnetism. *Science* **306**, 86–89 (2004) (cf. p. 47–49, 100).
 112. MOORE, J. E. & WEN, X.-G. Anomalous magnetic splitting of the Kondo resonance. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1722–1725 (2000) (cf. p. 47).
 113. FRITSCH, P. & KEHREIN, S. Non-Equilibrium Kondo Model with Voltage Bias in a Magnetic Field. *ArXiv e-prints* (2009) (cf. p. 47).
 114. GENTILE, P., LEO, L. D., FABRIZIO, M. & TOSATTI, E. Ferromagnetic Kondo Effect at Nanocontacts. *Nature*, 1–5 (2009) (cf. p. 47, 86, 106).
 115. OTTE, A. F. *et al.* The role of magnetic anisotropy in the Kondo effect. *Nat Phys* **4**, 847–850 (2008) (cf. p. 47).
 116. CHOI, M.-S., SÁNCHEZ, D. & LÓPEZ, R. Kondo Effect in a Quantum Dot Coupled to Ferromagnetic Leads : A Numerical Renormalization Group Analysis. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 56601 (2004) (cf. p. 47, 48).
 117. MEIR, Y., WINGREEN, N. S. & LEE, P. A. Low-temperature transport through a quantum dot : The Anderson model out of equilibrium. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2601–2604 (1993) (cf. p. 47).
 118. COSTI, T. Kondo effect in a magnetic field and the magnetoresistivity of kondo alloys. *Physical review letters* **85**, 1504–7 (août 2000) (cf. p. 48).
-

-
119. YU, L. H. & NATELSON, D. The Kondo Effect in C 60 Single-Molecule Transistors. *Nano Letters* **4**, 79–83 (jan. 2004) (cf. p. 48).
 120. KAWAHARA, S. *et al.* Kondo peak splitting on a single adatom coupled to a magnetic cluster. *Physical Review B* **82**, 020406 (juil. 2010) (cf. p. 50, 83).
 121. TSUKAHARA, N. *et al.* Evolution of Kondo Resonance from a Single Impurity Molecule to the Two-Dimensional Lattice. *Physical Review Letters* **106**, 187201 (mai 2011) (cf. p. 50).
 122. MEIER, F., ZHOU, L., WIEBE, J. & WIESENDANGER, R. Revealing magnetic interactions from single-atom magnetization curves. *Science (New York, N.Y.)* **320**, 82–6 (avr. 2008) (cf. p. 50).
 123. FERRIANI, P., LAZO, C. & HEINZE, S. Origin of the spin polarization of magnetic scanning tunneling microscopy tips. *Physical Review B* **82**, 054411 (août 2010) (cf. p. 51, 157).
 124. LOTH, S., LUTZ, C. P. & HEINRICH, A. J. Spin-polarized spin excitation spectroscopy. *New Journal of Physics* **12**, 125021 (déc. 2010) (cf. p. 52).
 125. GROSSO, G. & PASTORI PARRAVICINI, G. *Solid State Physics* (Academic Press Inc, 2000) (cf. p. 53, 97).
 126. BINNIG, G. Binnig Lecture, Nobel Prize 1986 (cf. p. 55).
 127. BINNIG, G. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Applied Physics Letters* **40**, 178 (jan. 1982) (cf. p. 55).
 128. BINNIG, G., ROHRER, H., GERBER, C. & WEIBEL, E. 7x7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space. *Physical Review Letters* **50**, 120–123 (jan. 1983) (cf. p. 55).
 129. CHEN, C. J. Introduction to scanning tunneling microscopy. *Oxford University Press* (1993) (cf. p. 55, 58, 59).
 130. BINNIG, G. & QUATE, C. F. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters* **56**, 930–933 (mar. 1986) (cf. p. 55).
 131. MARTIN, Y. & WICKRAMASINGHE, H. K. Magnetic imaging by force microscopy with 1000 Angstroms resolution. *Applied Physics Letters* **50**, 1455 (mai 1987) (cf. p. 55).
 132. POHL, D. W., DENK, W. & LANZ, M. Optical stethoscopy : Image recording with resolution $\lambda/20$. *Applied Physics Letters* **44**, 651 (avr. 1984) (cf. p. 56).
 133. COHEN-TANNOUJJI, C., DIU, B. & LALOE, F. Mécanique Quantique, volume I & II. *Hermann Paris* (1977) (cf. p. 57, 112).
 134. ZIEGLER, M., NÉEL, N., SPERL, A., KRÖGER, J. & BERNDT, R. Local density of states from constant-current tunneling spectra. *Physical Review B* **80**, 125402 (sept. 2009) (cf. p. 58, 60).
-

-
135. PFEIFER, H., KOSLOWSKI, B. & ZIEMANN, P. Deconvolution of the density of states of tip and sample through constant-current tunneling spectroscopy. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2**, 607–617 (sept. 2011) (cf. p. 58).
 136. BARDEEN, J. Tunnelling from a Many-Particle Point of View. *Physical Review Letters* **6**, 57–59 (jan. 1961) (cf. p. 58).
 137. TERSOFF, J. & HAMANN, D. R. Theory of the scanning tunneling microscope. *Physical Review B* **31**, 805–813 (jan. 1985) (cf. p. 58, 59).
 138. KOSLOWSKI, B., DIETRICH, C., TSCHETSCHETKIN, A. & ZIEMANN, P. Evaluation of scanning tunneling spectroscopy data : Approaching a quantitative determination of the electronic density of states. *Physical Review B* **75**, 035421 (jan. 2007) (cf. p. 60).
 139. GROBIS, M. *et al.* Spatially Dependent Inelastic Tunneling in a Single Metallofullerene. *Physical Review Letters* **94**, 136802 (avr. 2005) (cf. p. 61).
 140. KLEIN, J., LÉGER, A., BELIN, M., DÉFOURNEAU, D. & SANGSTER, M. J. L. Inelastic-Electron-Tunneling Spectroscopy of Metal-Insulator-Metal Junctions. *Phys. Rev. B* **7**, 2336–2348 (mar. 1973) (cf. p. 61, 76, 79).
 141. LAGOUTE, J. *et al.* Spin-polarized scanning tunneling microscopy and spectroscopy study of chromium on a Cr(001) surface. *Journal of Physics : Condensed Matter* **23**, 045007 (fév. 2011) (cf. p. 66, 69, 75, 76, 128).
 142. BURGGRAF, C., CARRIÈRE, B. & GOLDSZTAUB, S. Spectrométrie des électrons Auger. *Revue de Physique Appliquée* **11**, 13 (1976) (cf. p. 68).
 143. BLÜGEL, S., PESCIA, D. & DEDERICHS, P. H. Ferromagnetism versus antiferromagnetism of the Cr(001) surface. *Physical Review B* **39**, 1392–1394 (jan. 1989) (cf. p. 70).
 144. BODE, M., PIETZSCH, O., KUBETZKA, A., HEINZE, S. & WIESENDANGER, R. Experimental Evidence for Intra-Atomic Noncollinear Magnetism at Thin Film Probe Tips. *Physical Review Letters* **86**, 2142–2145 (mar. 2001) (cf. p. 71).
 145. MEIER, F. Co on Pt(111) Studied by Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy. *PhD thesis, Institute of Applied Physics, University of Hamburg* (2006) (cf. p. 71).
 146. WORTMANN, D., HEINZE, S., KURZ, P., BIHLMAYER, G. & BLÜGEL, S. Resolving Complex Atomic-Scale Spin Structures by Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters* **86**, 4132–4135 (avr. 2001) (cf. p. 71, 73).
 147. TRÉMOLET DE LACHEISSERIE, E., GIGNOUX, D. & SCHLENKER, M. *MAGNETISME 1, Fondements* (EDP Sciences, CNRS Editions, 1999) (cf. p. 72, 85).
-

-
148. KUBETZKA, A., PIETZSCH, O., BODE, M. & WIESENDANGER, R. Determining the spin polarization of surfaces by spin-polarized scanning tunneling spectroscopy. *Applied Physics A : Materials Science & Processing* **76**, 873–877 (avr. 2003) (cf. p. 73).
 149. BODE, M. Spin-polarized scanning tunnelling microscopy. *Reports on Progress in Physics* **66**, 523–582 (avr. 2003) (cf. p. 74).
 150. PATTON, K., KETTEMANN, S., ZHURAVLEV, S. & LICHTENSTEIN, A. Spin-polarized tunneling microscopy and the Kondo effect. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **76**, 100408 (2007) (cf. p. 81, 82).
 151. SERIDONIO, A. C., SOUZA, F. M. & SHELYKH, I. A. Spin-polarized STM for a Kondo adatom. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* **21**, 095003 (mar. 2009) (cf. p. 81, 82).
 152. NÉEL, N., KRÖGER, J. & BERNDT, R. Kondo effect of a Co atom on Cu(111) in contact with an iron tip. *Physical Review B* **82**, 233401 (déc. 2010) (cf. p. 82).
 153. SERIDONIO, A., ORAHCIO, F., SOUZA, F. & FIGUEIRA, M. Non-Zeeman splitting for a spin-resolved STM with a Kondo adatom in a spin-polarized two-dimensional electron gas. *Physical Review B* **85**, 165109 (avr. 2012) (cf. p. 82, 83, 103–106).
 154. VOIGTLÄNDER, B., MEYER, G. & AMER, N. Epitaxial growth of Fe on Au(111) : a scanning tunneling microscopy investigation. *Surface Science Letters* **255**, L529–L535 (sept. 1991) (cf. p. 83, 87).
 155. STROSCIO, J. A. Microscopic aspects of the initial growth of metastable fcc iron on Au(111). *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* **10**, 1981 (juil. 1992) (cf. p. 83, 84, 87, 88).
 156. BARTH, J., BRUNE, H., ERTL, G. & BEHM, R. Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface : Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects. *Physical Review B* **42**, 9307–9318 (nov. 1990) (cf. p. 83).
 157. CHEN, W., MADHAVAN, V., JAMNEALA, T. & CROMMIE, M. F. Scanning Tunneling Microscopy Observation of an Electronic Superlattice at the Surface of Clean Gold. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1469–1472 (1998) (cf. p. 84).
 158. BULOUE, H. *et al.* Structure of self-organized Fe clusters grown on Au(111) analyzed by grazing incidence x-ray diffraction. *Physical Review B* **69**, 155413 (avr. 2004) (cf. p. 84, 87, 88).
 159. BULOUE, H. & GOYHENEX, C. Local strain analysis of the herringbone reconstruction of Au(111) through atomistic simulations. *Phys. Rev. B* **65**, 45407 (jan. 2002) (cf. p. 84, 87).
-

-
160. MORUZZI, V., MARCUS, P. & KÜBLER, J. Magnetovolume instabilities and ferromagnetism versus antiferromagnetism in bulk fcc iron and manganese. *Physical Review B* **39**, 6957–6961 (avr. 1989) (cf. p. 85).
 161. ZHOU, m., ZHANG, W.-q., ZHONG, L.-p. & WANG, D.-s. Theoretical prediction of ferrimagnetism in face-centered cubic iron. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **145**, L273 –L277 (1995) (cf. p. 85).
 162. MARCUS, P., MORUZZI, V. & QIU, S.-L. Tetragonal equilibrium states of iron. *Physical Review B* **60**, 369–372 (juil. 1999) (cf. p. 85).
 163. KIEF, M. & EGELHOFF, W. Growth and structure of Fe and Co thin films on Cu(111), Cu(100), and Cu(110) : A comprehensive study of metastable film growth. *Physical Review B* **47**, 10785–10814 (avr. 1993) (cf. p. 86).
 164. KUBETZKA, A. *et al.* Revealing Antiferromagnetic Order of the Fe Monolayer on W(001) : Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscopy and First-Principles Calculations. *Physical Review Letters* **94**, 087204 (mar. 2005) (cf. p. 86).
 165. ELMERS, H. J. & GRADMANN, U. Magnetic anisotropies in Fe(110) films on W(110). *Applied Physics A : Materials Science & Processing* **51**, 255–263 (1990) (cf. p. 86).
 166. ELMERS, H. & HAUSCHILD, J. Magnetism and growth in pseudomorphic Fe films on W(100). *Surface Science* **320**, 134–144 (jan. 1994) (cf. p. 86, 87).
 167. BODE, M. *et al.* Atomic spin structure of antiferromagnetic domain walls. *Nature materials* **5**, 477–81 (juin 2006) (cf. p. 86).
 168. LUCIGNANO, P., MAZZARELLO, R., SMOGUNOV, A., FABRIZIO, M. & TOSATTI, E. Kondo conductance in an atomic nanocontact from first principles. *Nature materials* **8**, 563–7 (juil. 2009) (cf. p. 86, 106).
 169. CHADO, I., GOYHENEX, C., BULOUE, H. & BUCHER, J. Cluster critical size effect during growth on a heterogeneous surface. *Physical Review B* **69**, 085413 (fév. 2004) (cf. p. 87).
 170. TOULEMONDE, O., PETROV, V., NAIT ABDI, A. & BUCHER, J. P. Magnetic anisotropies of ultrathin Fe films on Au(111) as function of iron thickness and gold capping. *Journal of Applied Physics* **95**, 6565 (juin 2004) (cf. p. 87).
 171. OHRESSER, P., BROOKES, N. B., PADOVANI, S., SCHEURER, F. & BULOUE, H. Magnetism of small Fe clusters on Au(111) studied by x-ray magnetic circular dichroism. *Phys. Rev. B* **64**, 104429 (2001) (cf. p. 87–89).
 172. LUGERT, G. & BAYREUTHER, G. Evidence for perpendicular magnetic anisotropy in Fe(110) epitaxial films in the monolayer range on gold. *Thin Solid Films* **175**, 311–316 (août 1989) (cf. p. 87).
-

-
173. DONATI, F., MAIROV, A., CASARI, C., PASSONI, M. & LI BASSI, A. Nucleation and growth mechanisms of Fe on Au(111) in the sub-monolayer regime. *Surface Science* **606**, 702 (déc. 2011) (cf. p. 88).
174. DONATI, F. *et al.* Strain effect on local electronic properties of Fe nanoislands grown on Au(111). *Physical Review B* **83**, 153404 (avr. 2011) (cf. p. 88).
175. ROHART, S. *et al.* Spin-Wave-Assisted Thermal Reversal of Epitaxial Perpendicular Magnetic Nanodots. *Physical Review Letters* **104**, 137202 (mar. 2010) (cf. p. 89).
176. DELGA, A. *et al.* Electronic properties of Fe clusters on a Au(111) surface. *Physical Review B* **84**, 035416 (juil. 2011) (cf. p. 90, 103, 106).
177. HIRJIBEHEDIN, C. F., LUTZ, C. P. & HEINRICH, A. J. Spin coupling in engineered atomic structures. *Science (New York, N.Y.)* **312**, 1021–4 (mai 2006) (cf. p. 91).
178. HIRJIBEHEDIN, C. F. *et al.* Large magnetic anisotropy of a single atomic spin embedded in a surface molecular network. *Science (New York, N.Y.)* **317**, 1199–203 (août 2007) (cf. p. 91).
179. VITALI, L. *et al.* Kondo Effect in Single Atom Contacts : The Importance of the Atomic Geometry. *Physical Review Letters* **101**, 216802 (nov. 2008) (cf. p. 91).
180. OTTE, A. *et al.* Spin Excitations of a Kondo-Screened Atom Coupled to a Second Magnetic Atom. *Physical Review Letters* **103**, 107203 (sept. 2009) (cf. p. 91).
181. DONATH, M., SCHOLL, D., SIEGMANN, H. C. & KAY, E. Quasi-two-dimensional ferromagnetism in polycrystalline Fe. *Phys. Rev. B* **43**, 3164–3170 (1991) (cf. p. 100).
182. HEERSCHE, H. B. *et al.* Kondo Effect in the Presence of Magnetic Impurities. *Physical Review Letters* **96**, 17205 (2006) (cf. p. 106).
183. OSAWA, E. Superaromaticity (in Japanese). *Kagaku* **25**, 854–863 (1970) (cf. p. 108).
184. KROTO, H. W., HEATH, J. R., O'BRIEN, S. C., CURL, R. F. & SMALLEY, R. E. C₆₀ : Buckminsterfullerene. *Nature* **318**, 162–163 (nov. 1985) (cf. p. 108).
185. LECLERCQ, F. *et al.* Precise determination of the molecular geometry in fullerene C₆₀ powder : A study of the structure factor by neutron scattering in a large momentum-transfer range. *Physical Review B* **48**, 2748–2758 (juil. 1993) (cf. p. 108).
186. AVISHAI, Y. & LUCK, J. M. Tight-binding electronic spectra on graphs with spherical topology : II. The effect of spin-orbit interaction. *Journal of Statistical Mechanics : Theory and Experiment* **2008**, P06008 (juin 2008) (cf. p. 110).
-

-
187. MANOUSAKIS, E. Electronic structure of C60 within the tight-binding approximation. *Physical Review B* **44**, 10991–10994 (nov. 1991) (cf. p. 110).
 188. MARCHILDON, L. *Mecanique Quantique* (1999) (cf. p. 111).
 189. WANG, H. *et al.* Orientational configurations of the C60 molecules in the (2x2) superlattice on a solid C60 (111) surface at low temperature. *Physical Review B* **63**, 085417 (fév. 2001) (cf. p. 112).
 190. HARIGAYA, K. & ABE, S. Optical-absorption spectra in fullerenes C60 and C70 : Effects of Coulomb interactions, lattice fluctuations, and anisotropy. *Physical Review B* **49**, 16746–16752 (juin 1994) (cf. p. 118).
 191. REPP, J., MEYER, G., STOJKOVIĆ, S., GOURDON, A. & JOACHIM, C. Molecules on Insulating Films : Scanning-Tunneling Microscopy Imaging of Individual Molecular Orbitals. *Physical Review Letters* **94**, 026803 (jan. 2005) (cf. p. 121).
 192. SOE, W.-H., MANZANO, C., DE SARKAR, A., CHANDRASEKHAR, N. & JOACHIM, C. Direct Observation of Molecular Orbitals of Pentacene Physisorbed on Au(111) by Scanning Tunneling Microscope. *Physical Review Letters* **102**, 176102 (mai 2009) (cf. p. 121).
 193. OKA, H. & SUEOKA, K. Spin-polarized scanning tunneling microscopy and spectroscopy study of c(2x2) reconstructed Cr(001) thin film surfaces. *Journal of Applied Physics* **99**, 08D302 (avr. 2006) (cf. p. 128).
 194. NGUYEN, T. D. *et al.* Isotope effect in spin response of pi-conjugated polymer films and devices. *Nature materials* **9**, 345–52 (avr. 2010) (cf. p. 136).
 195. OVERHAUSER, A. Giant Spin Density Waves. *Physical Review Letters* **4**, 462–465 (mai 1960) (cf. p. 136).
 196. SHULL, C. & WILKINSON, M. Neutron Diffraction Studies of Various Transition Elements. *Reviews of Modern Physics* **25**, 100–107 (jan. 1953) (cf. p. 136).
 197. OVERHAUSER, A. Spin Density Waves in an Electron Gas. *Physical Review* **128**, 1437–1452 (nov. 1962) (cf. p. 136).
 198. FAWCETT, E. Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium. *Reviews of Modern Physics* **60**, 209–283 (jan. 1988) (cf. p. 136).
 199. STROSCIO, J., PIERCE, D., DAVIES, A., CELOTTA, R. & WEINERT, M. Tunneling Spectroscopy of bcc (001) Surface States. *Physical Review Letters* **75**, 2960–2963 (oct. 1995) (cf. p. 136, 139).
 200. KOLESNYCHENKO, O. Y., de KORT, R., KATSNELSON, M. I., LICHTENSTEIN, A. I. & van KEMPEN, H. Real-space imaging of an orbital Kondo resonance on the Cr(001) surface. *Nature* **415**, 507–9 (jan. 2002) (cf. p. 136).
-

-
201. HÄNKE, T., BODE, M., KRAUSE, S., BERBIL-BAUTISTA, L. & WIESENDANGER, R. Temperature-dependent scanning tunneling spectroscopy of Cr(001) : Orbital Kondo resonance versus surface state. *Physical Review B* **72**, 085453 (août 2005) (cf. p. 136).
 202. HÄNKE, T. *et al.* Absence of spin-flip transition at the Cr(001) surface : A combined spin-polarized scanning tunneling microscopy and neutron scattering study. *Physical Review B* **71**, 184407 (mai 2005) (cf. p. 139).
 203. BIHLMAYER, G., ASADA, T. & BLÜGEL, S. Electronic and magnetic structure of the (001) surfaces of V, Cr, and V/Cr. *Physical Review B* **62**, R11937–R11940 (nov. 2000) (cf. p. 139).
 204. LARSSON, J. *et al.* Orientation of individual C60 molecules adsorbed on Cu(111) : Low-temperature scanning tunneling microscopy and density functional calculations. *Physical Review B* **77**, 115434 (mar. 2008) (cf. p. 140).
 205. FERNÁNDEZ TORRENTE, I., FRANKE, K. J. & IGNACIO PASCUAL, J. Spectroscopy of C 60 single molecules : the role of screening on energy level alignment. *Journal of Physics : Condensed Matter* **20**, 184001 (mai 2008) (cf. p. 142).
 206. TIUSAN, C. *et al.* Interfacial Resonance State Probed by Spin-Polarized Tunneling in Epitaxial Fe/MgO/Fe Tunnel Junctions. *Physical Review Letters* **93**, 106602 (sept. 2004) (cf. p. 147).
 207. KAWAHARA, S. L. *et al.* Large magnetoresistance through a single molecule due to a spin-split hybridized orbital. *Nano letters* **12**, 4558–4563 (juil. 2012) (cf. p. 160).
-